

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**Síntesis y solvolisis de los triflatos de canfenilo.1 y
canfenilo.4**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Manuel Gómez Marín

DIRECTOR:

Antonio García Martínez

Madrid, 2015

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322334796

T1

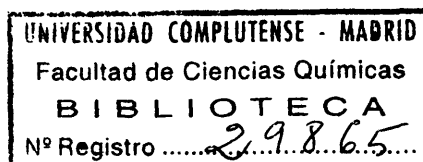
546

6077

SINTESIS Y SOLVOLISIS DE LOS TRIFLATOS DE CANFENILO·1 y CANFENILO·4

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL
GRADO DE DOCTOR PRESENTA:

MANUEL GOMEZ MARIN



MADRID 1.976

Este trabajo se ha realizado en el Dptº. de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense bajo la dirección del Prof. Dr. D. Antonio García Martínez, a quien deseo expresar mi más profundo agradecimiento por el gran interés prestado y por su inestimable ayuda, sin los cuales esta tesis no se podría haber llevado a cabo.

Agradezco, así mismo, a los Profs. Drs. D. Rafael Pérez Alvarez-Ossorio y D. José Luis Soto Cámara, la ayuda prestada como Directores del citado Departamento.

Hago extensivo mi agradecimiento al Prof. Dr. M. Hanack y al Dr. L. R. Subramanian de la Universidad de Tübingen (Alemania) por sus valiosos consejos y por la realización de las medidas cinéticas.

Por último doy las gracias a todos aquellos, compañeros y amigos, que de algún modo han contribuido en la realización de este trabajo.

INDICE

I N D I C E

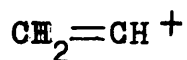
	<u>Pág.</u>
INTRODUCCION	11
PARTE TEORICA	31
Mecanismo general de la reacción del anhídrido trifluórmétanosulfónico con compuestos carbonílicos	33
Reacción entre el alcanfor y el anhí- drido trifluórmétanosulfónico	41
Solvólisis de los triflatos de canfe- nilo-1 y canfenilo-4	54
PARTE EXPERIMENTAL	79
Preparación de 2,2 y 3,3-dimetilciclo butanonas	81
Preparación del anhídrido trifluórme- tanosulfónico	89
Reacción del anhídrido trifluórmétano sulfónico con la 3,3-dimetilciclobuta nona	91
Preparación de los triflatos de canfe nilo-1 (I) y canfenilo-4 (II)	93
Reacción de hidrogenación catalítica de los triflatos I y II	103
Reacción de una mezcla de triflatos I y II con ácido sulfúrico concentrado	106
Solvólisis de los triflatos	107
Reacción del 1-etoxicanfenilo con áci do sulfúrico	110
Reacción del 1-canfenilol con cloruro de tionilo	111

	<u>Pág.</u>
PARTE ESPECTROSCOPICA	113
Espectroscopia infrarroja	115
Espectroscopia de Resonancia Magnética nuclear	126
Espectrometría de masas	146
Estudio de los espectros de masas de I y II	146
Espectros de masas de otros pro- ductos	188
Determinación de los potenciales de aparición de los iones corres- pondientes a los triflatos I y II	198

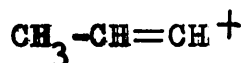
INTRODUCCION.

I N T R O D U C C I O N

La química de los cationes vinilo comenzó recientemente con el descubrimiento de su formación como intermedios en las reacciones solvolíticas de los trifluormetasulfonatos (triflatos) de vinilo.(1,2). Otros grupos salientes, no tan fuertes como el mencionado, sólo conducen a cationes vinilo, en el caso de que éstos estén estabilizados por conjugación, ya sea con ciclopropanos, ya sea con anillos aromáticos, etc.. Así, por ejemplo, es conocida la inercia a la solvolisis de los haluros de vinilo, lo que llevó a pensar erróneamente, que los cationes vinilo fuesen especies de muy alto contenido energético. Sin embargo, datos de espectrometría de masas (3), sugieren que los calores de formación y estabilidad de los cationes vinilo primarios, tales como I y II (*), son comparables a los del catión etilo.



I

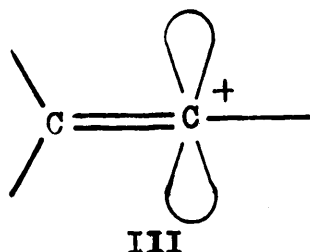


II

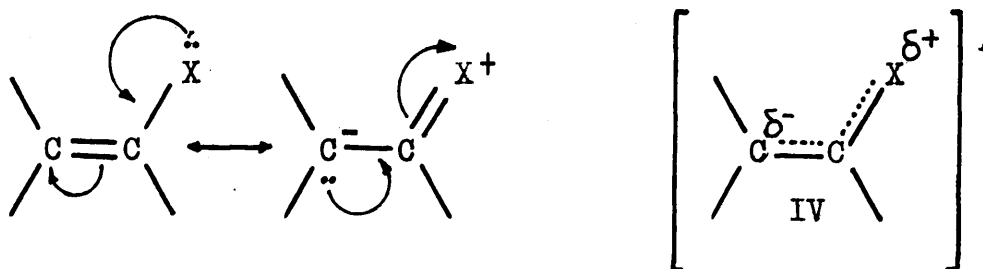
Los cálculos realizados con orbitales moleculares, sugieren que la estructura más estable es la de un ca-

(*).- En este trabajo hemos seguido el criterio de dar una numeración independiente en cada una de las partes (Introducción, Parte Teórica, etc.), tanto para las citas bibliográficas como para los compuestos, ecuaciones, etc.

ción carbenio, en el que el átomo de carbono que soporta la carga, posee una hibridación 'sp', quedando el orbital 'p' vacío en el mismo plano que los sustituyentes del carbono unido a él por doble enlace (4 a 7), tal como vemos en III:



La causa de la falta de reactividad solvolítica de los haluros de vinilo, radica en la fortaleza de los enlaces σ -('sp²','p'), que unen el grupo saliente a uno de los átomos de carbono olefínicos (8), debido a la existencia de una segunda forma mesomérica, resultando, pues, la estructura híbrida IV:



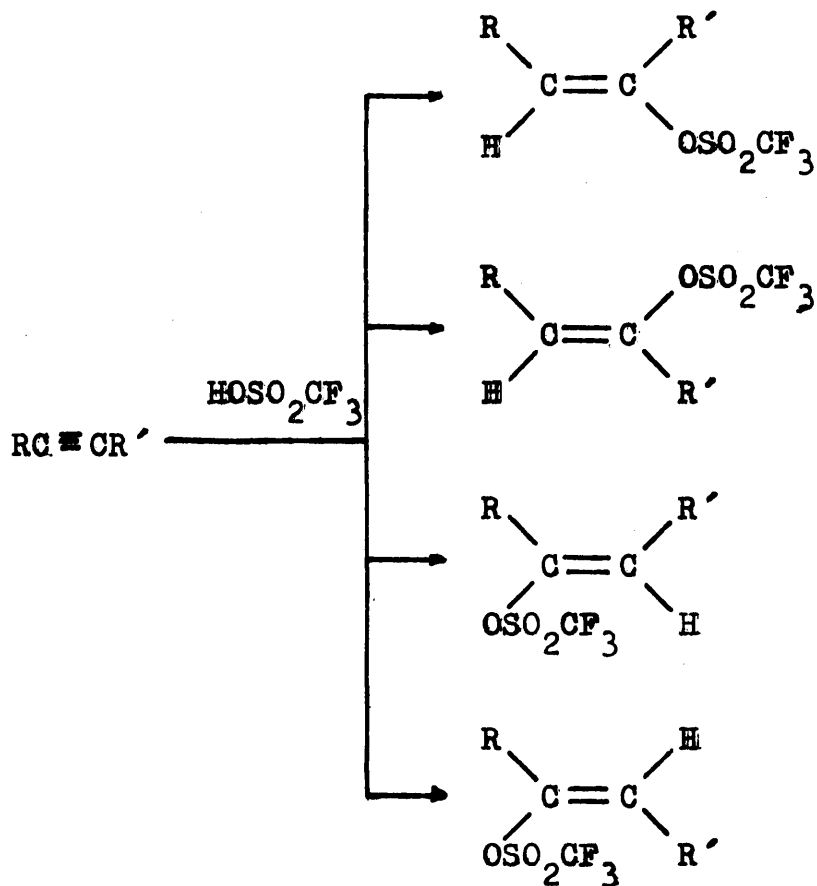
Debido a esto, sólo podrá esperarse una energía de activación pequeña, en el caso de grupos salientes con efecto - I muy grande, y efecto + M muy pequeño, o bien, por la existencia de grupos, como ya se indicó anterior-

mente, que presenten una asistencia anquímica a la salida del grupo X.

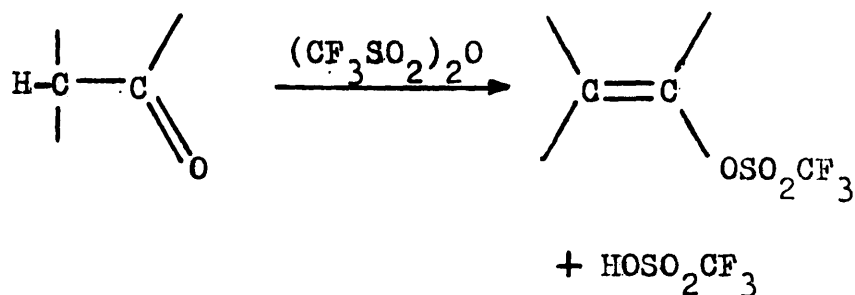
El grupo trifluórometanosulfonato o triflato ($-\text{OTf}$ o $-\text{OSO}_2-\text{CF}_3$) posee precisamente un elevado efecto - I, y un efecto + M muy pequeño, lo que hace de los triflatos de vinilo unos precursores excelentes, en condiciones solvolíticas, de cationes vinilo.

Estos triflatos de vinilo se pueden obtener de dos formas distintas:

a).- Por adición de ácido trifluórometanosulfónico a hidrocarburos acetilénicos (1,2):



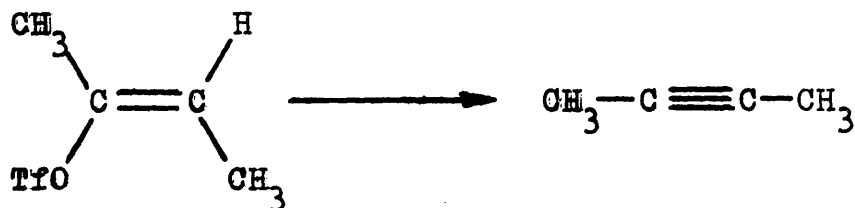
- b).- Por adición del anhídrido a un compuesto carbonílico que tenga un átomo de hidrógeno en α (9):



Cuando estos triflatos de vinilo se someten a solvolisis, pueden evolucionar de distintas formas, dependiendo de su propia naturaleza y de las condiciones del medio. En principio, pueden tener lugar los siguientes procesos:

- a).- Eliminación concertada (E2).-

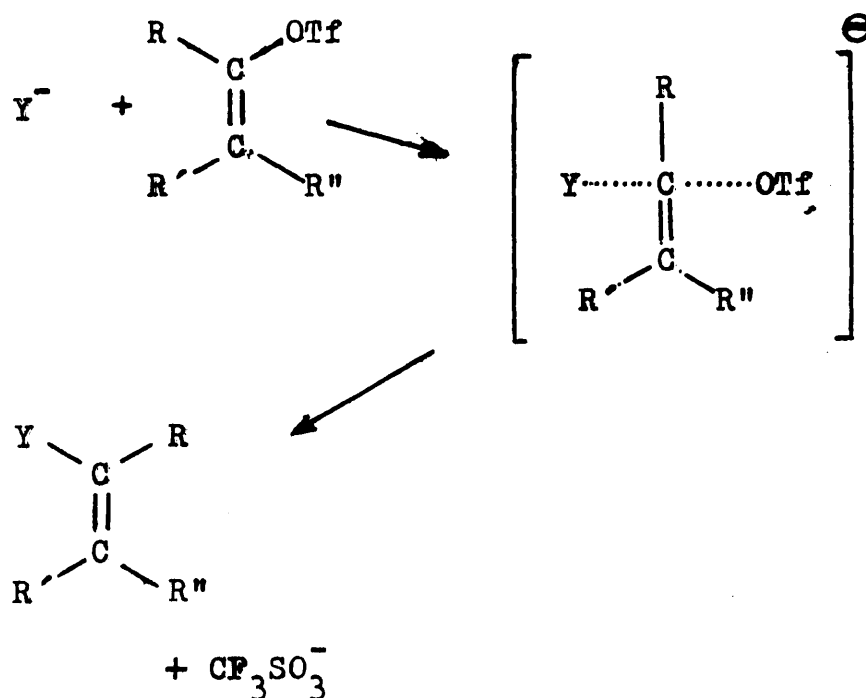
Se puede producir cuando el sustrato posea un átomo de hidrógeno en trans con respecto al grupo triflato (1). Este proceso se favorece en presencia de bases fuertes y medios poco ionizantes:



b).- Solvolisis con fisión del enlace S-O (Equivalente a $B_{AC}2$ o $A_{AC}2$).-

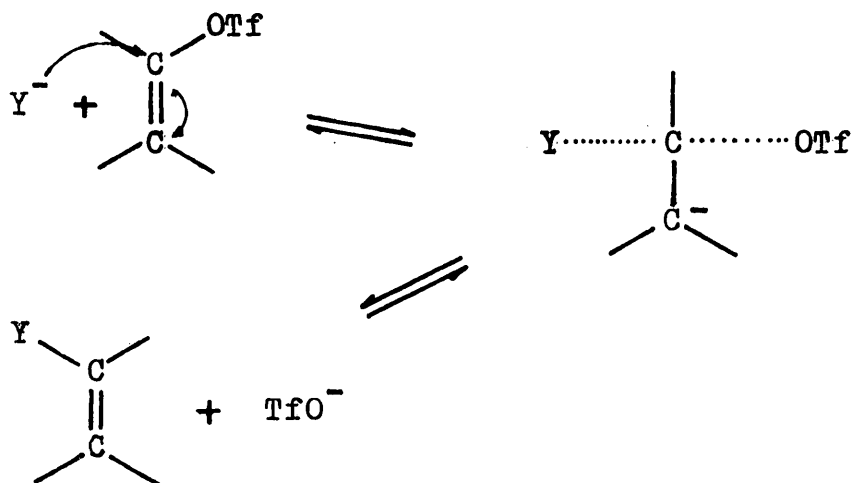
Este proceso se suele observar cuando reactivos nucleófilos atacan a sustratos que tienen gran inercia a dar S_N1 y S_N2 normales. Se ha podido demostrar en otros sulfonatos (tosilato de fenilo con NaOH diluida (10), bencenosulfonato de fenilo en presencia de HCl (11)), pero en el caso de los triflatos no parece producirse (12), incluso cuando se trata de sistemas tan poco reactivos como es el 4-triciclilo (13).

c).- Sustitución S_N2 .-
Seguiría un mecanismo:



No se conocen ejemplos de triflatos vinílicos que sigan este mecanismo.

d).- Sustitución de acuerdo con un mecanismo de adición nucleófila - eliminación.-

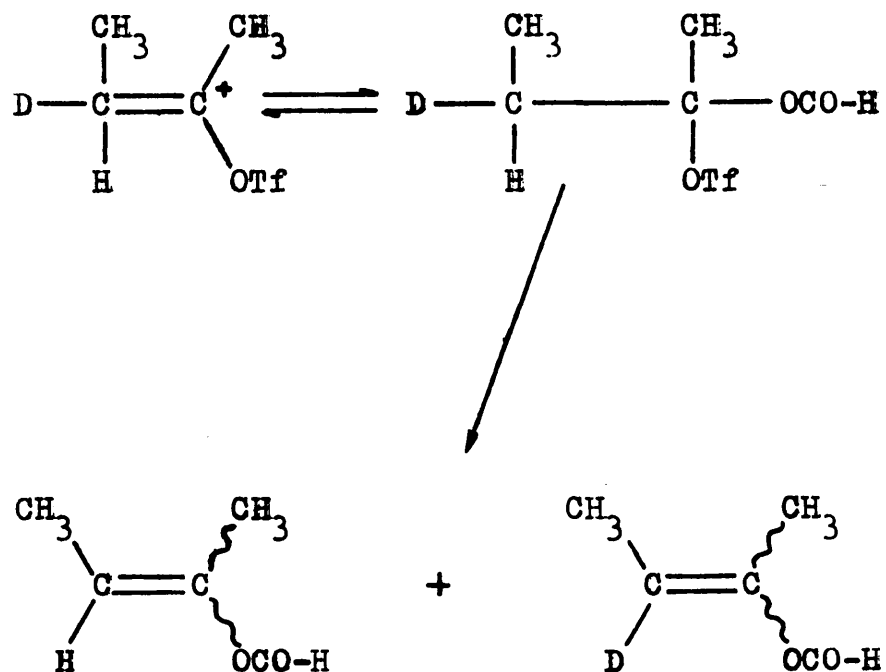


Tampoco se conocen ejemplos de este tipo de procesos en triflatos de vinilo. Parece probable, no obstante, que se verifiquen solamente en medios extraordinariamente nucleófilos, dada la inercia del doble enlace a experimentar un ataque de este tipo.

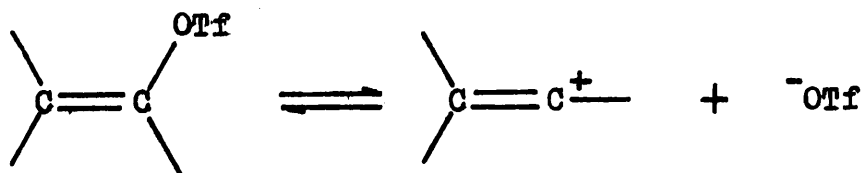
e).- Sustitución según un mecanismo de adición electrófila - eliminación.-

No se verifica en medios neutros ni alcalinos; tampoco en las acetolisis (2), aunque sí en las formolisis (14):



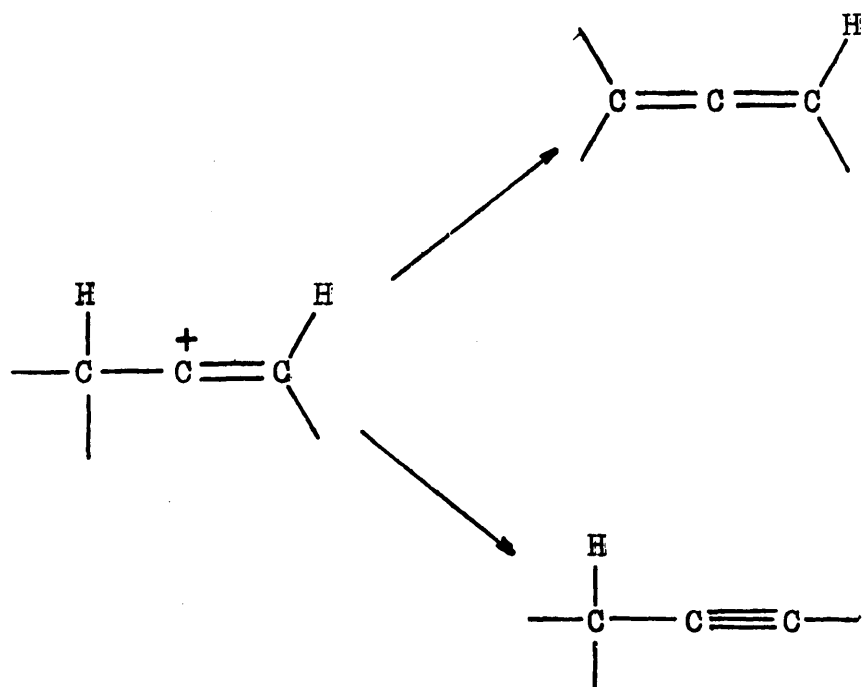


f).- Solvolisis con formación del catión vinilo.-

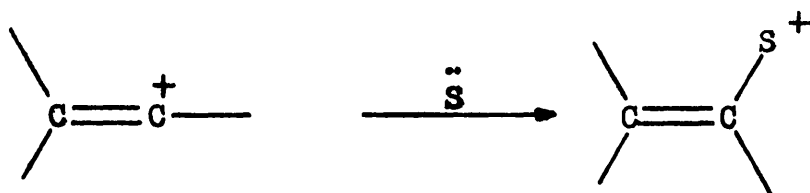


Esta última es la reacción solvolítica más importante que experimentan los triflatos vinílicos. Los cationes vinílicos así formados, pueden dar lugar a distintas reacciones, dependiendo de su estructura y del medio en que se forman (15,16). Estos procesos son:

a).- Eliminación (con formación de alenos o acetilenos).-

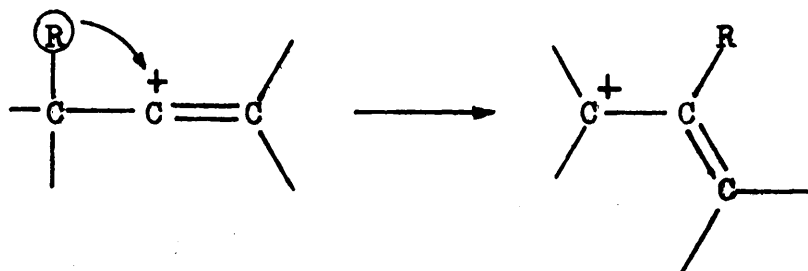


b).- Ataque nucleófilo del medio.-



c).- Transposiciones.-

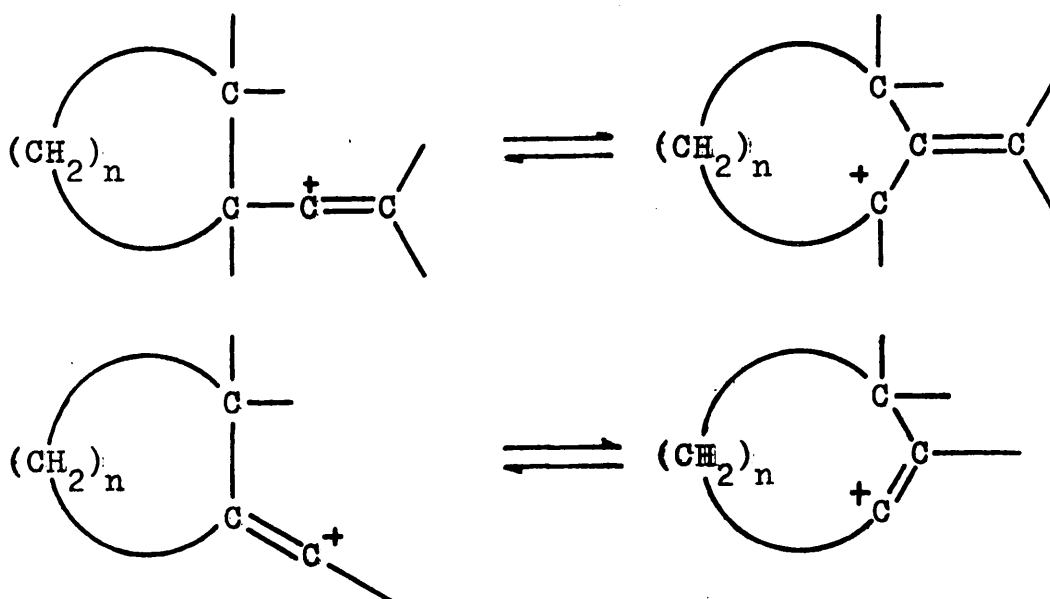
c-1).- De tipo pinacolínico:



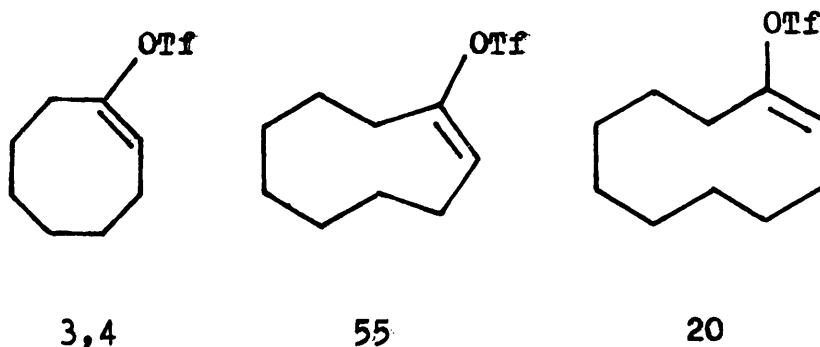
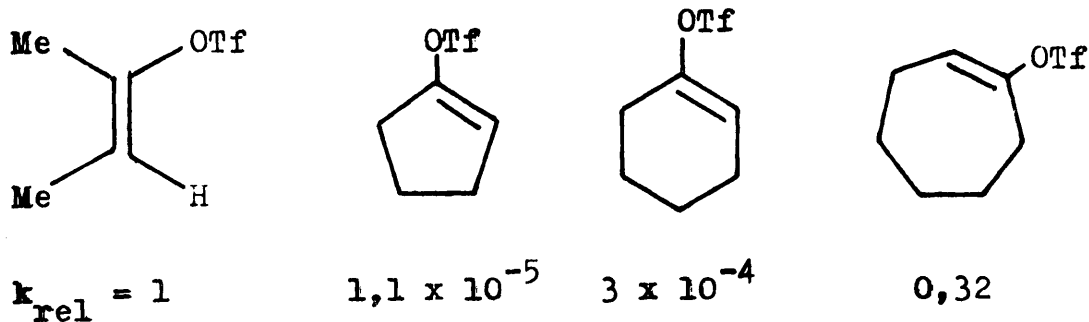
c-2).- A través del doble enlace:



Especial interés merecen los cationes vinílicos cíclicos. En ellos no se dan reacciones de eliminación, a no ser que el doble enlace sea exocíclico, debido a que se formarían alenos o acetilenos cíclicos de gran tensión. Por otro lado, las transposiciones, tanto de tipo pinacolínico como a través del doble enlace, suponen expansiones o contracciones de los ciclos:



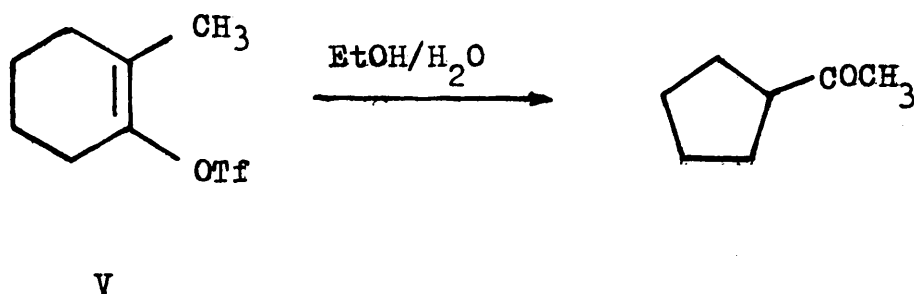
Si examinamos las velocidades relativas de solvolisis de los distintos triflatos de vinilo endocíclicos (16 a 18), a 100°C en etanol al 50 %:



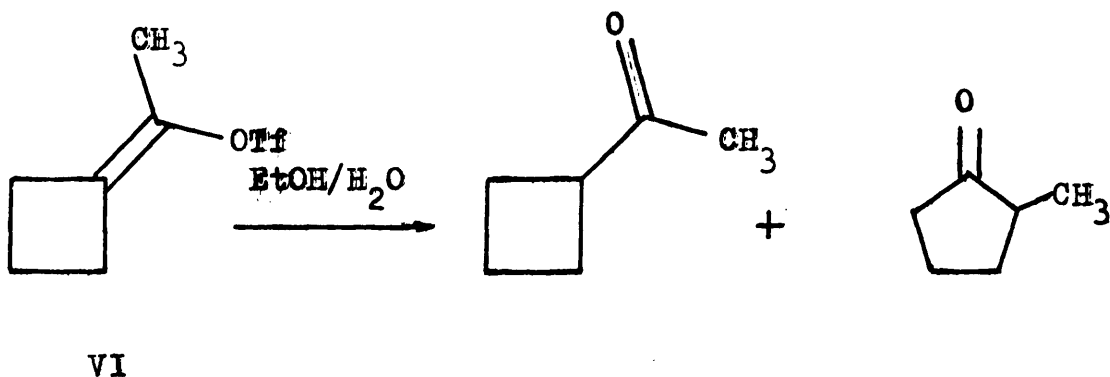
podemos observar que los triflatos de vinilo cíclicos solvolizan más rápidamente cuanto mayor es el tamaño del ciclo. Esto es debido a que en ciclos pequeños, está estéricamente impedida la formación del catión, por ser éste lineal. La alta velocidad de reacción de los sustratos cíclicos de ocho, nueve y diez átomos de carbono, se debe, probablemente, a efectos conformationales especiales.

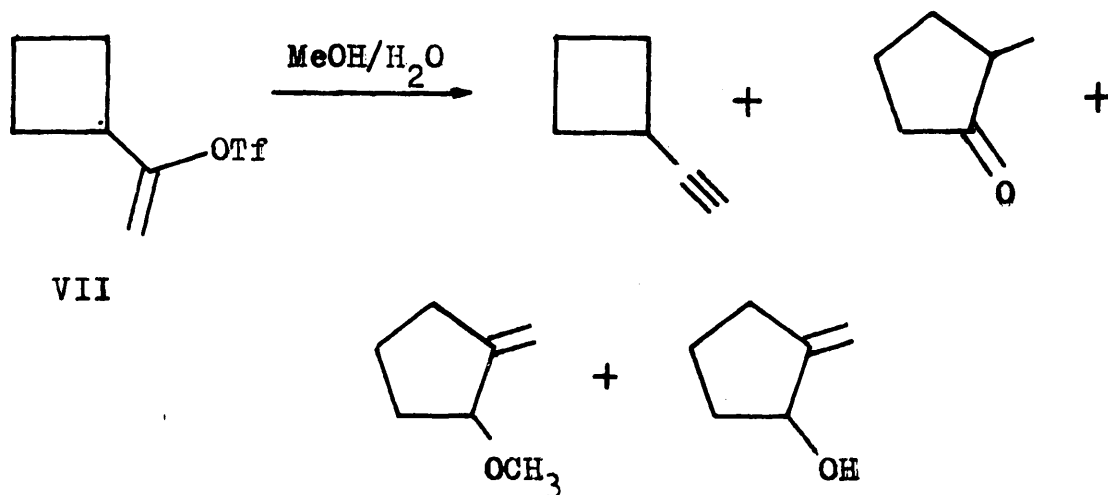
Dentro de los sistemas vinílicos cíclicos, hay algunos que presentan ciertas peculiaridades:

En la solvolisis del triflato de 2-metilciclohexenilo-1 (V), se pudo demostrar cinéticamente la existencia de una aceleración anquímica, debida a una transposición a través del doble enlace (17):

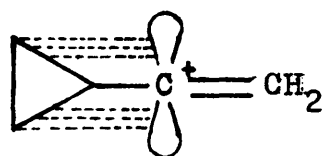


También se ha observado una pequeña aceleración anquímica en la solvolisis de los sustratos VI y VII (19):

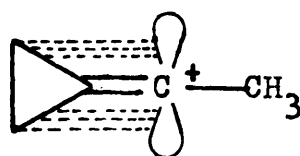




Anteriormente se mencionó la especial estabilidad de los cationes ciclopropilvinilo (VIII) y ciclopropilidénnetilo (IX), lo cual se debe al solapamiento del orbital 'p' vacío con los enlaces σ del anillo (20,21):

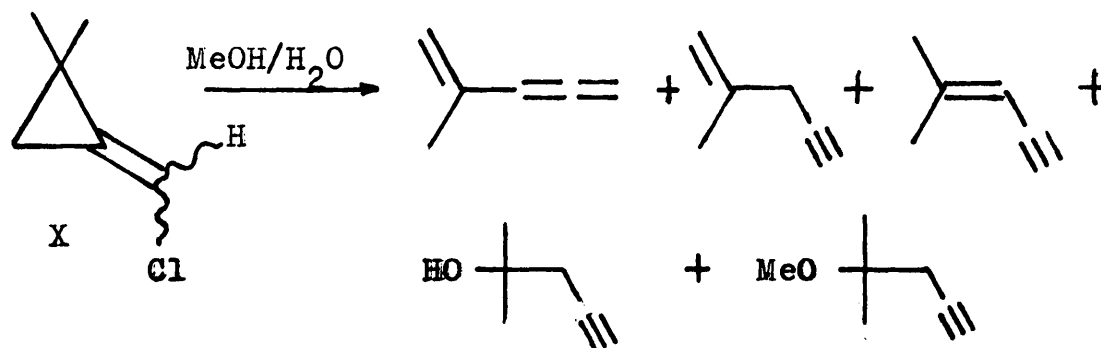


VIII

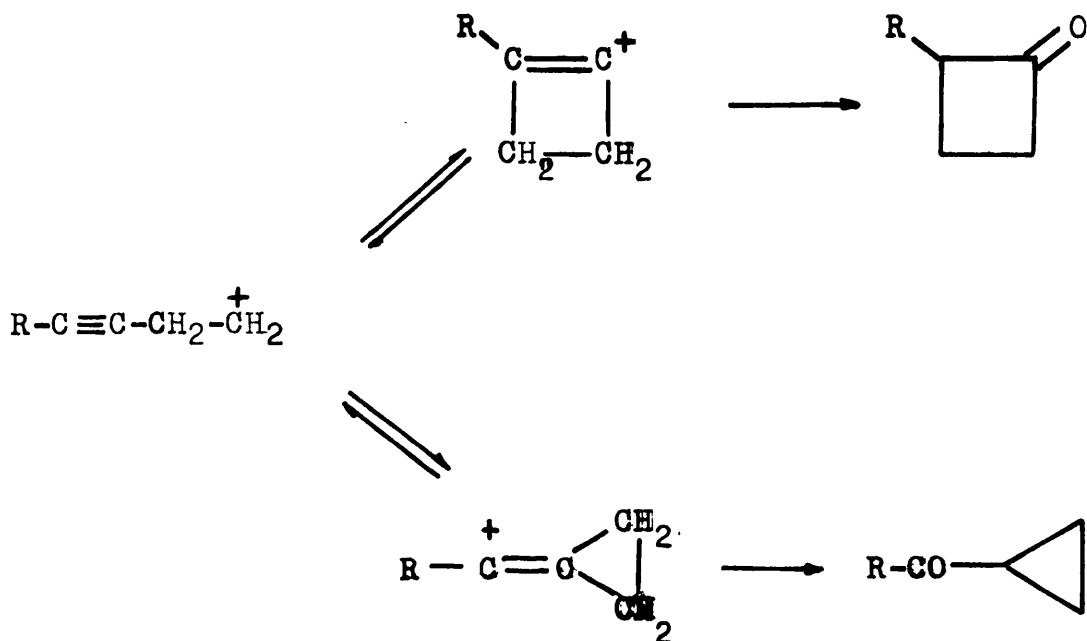


IX

Este solapamiento es causa de procesos de fragmentación como los observados en el caso de X (22):

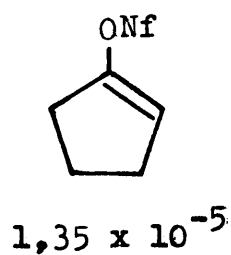
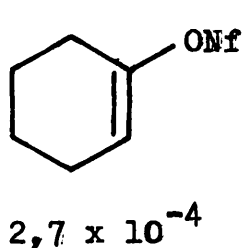
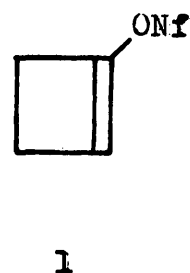
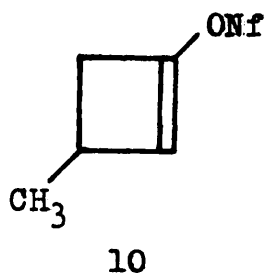
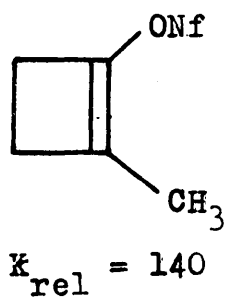


Especial interés presenta el catión ciclobutenilo, propuesto como intermedio en la transposición homopropargílica, junto con los 1-ciclopropilidénalquilo (23,24):

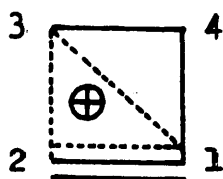


Con objeto de estudiar este sistema, Hanack y col. (25) intentaron, aunque sin éxito, la preparación del triflato de ciclobutenilo, a partir de ciclobutanona. Tampoco nosotros conseguimos las síntesis de los triflatos de 3,3- y 4,4-dimetilciclobutenilo, empleando el mismo procedimiento (ver Parte Experimental). Sin embargo, Hanack y col. (25) sintetizaron los nonafluor-n-butanosulfonatos (nonaflatos) de ciclobutenilo, 2- y 3-metil-ciclobutenilo (16).

Las solvolisis de estos nonaflatos transcurren a una velocidad extraordinariamente elevada (26). Sus velocidades relativas de solvolisis son las siguientes (16):



Esta aceleración confirma la estructura no clásica XI, con deslocalización de carga, para el catión ciclo-butenilo:



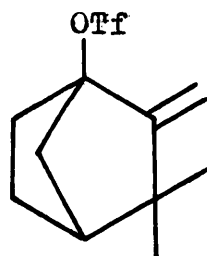
XI

Esta estructura se propuso previamente, como resultado de cálculos realizados con orbitales moleculares (27).

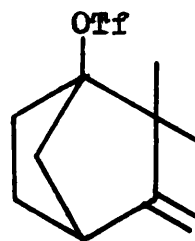
La dificultad encontrada en la formación de los

triflatos de ciclobutenilo, nos ha llevado a preguntarnos sobre el mecanismo de la reacción del anhídrido trifluórmétanosulfónico con cetonas, escogiéndose para ello el alcanfor, llegándose a las conclusiones que se expondrán en la Parte Teórica.

Los productos obtenidos en la reacción del alcanfor con el anhídrido trifluórmétanosulfónico son XII y XIII:



XII



XIII

Los compuestos XII y XIII son, además, de interés, ya que su solvolisis conduce a la formación de cationes carbenio no planos, cabezas de puente, extraordinariamente tensos.

Por otro lado, la reacción entre el alcanfor y el anhídrido trifluórmétanosulfónico, resultó ser una síntesis sencilla de derivados cabeza de puente del biciclo-[2,2,1]-heptano.

Se han estudiado también los espectros de masas de los triflatos XII y XIII, cuyos complicados diagramas de

fragmentación, sólo se pudieron elucidar con la ayuda de los picos metastables formados en la segunda región libre de campo.

B i b l i o g r a f í a

- (1).- El nombre "triflato" se debe a Streitwieser Jr., A.; Wilkins, C. L.; Kiehlmann, E. - J. Amer. Chem. Soc.: 90, 1598, (1968).
- (2).- Stang, P. J.; Summerville, R. - J. Amer. Chem. Soc.: 91, 4600, (1969).
Martínez, A. G.; Hanack, M.; Summerville, R. H.; -- Schleyer, P. v. R.; Stang, P. J. - Angew. Chem.: 82, 323, (1970).
- (3).- "Carbonium Ions" (Edit. Olah, G. A. y Schleyer, P. v. R.) Vol. I, Wiley-Interscience, New York, (1968).
- (4).- Sutman, R.; Williams, J. E.; Dewar, M. J. S.; Allen, L. C.; Schleyer, P. v. R. - J. Amer. Chem. Soc.: 91, 5350, (1969).
- (5).- Hopkinson, A. C.; Yates, K.; Csizmadia, I. G. - J. Chem. Phys.: 55, 3835, (1971).
- (6).- Lathan, W. A.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. - J. Amer. Chem. Soc.: 93, 808, (1971).
- (7).- Radom, L.; Hariharan, P. C.; Pople, J. A.; Schleyer, P. v. R. - J. Amer. Chem. Soc.: 95, 6531, (1973).
- (8).- Roberts, J. D.; Chambers, V. C. - J. Amer. Chem. Soc.: 73, 5034, (1951).
- (9).- Dueber, T. E.; Stang, P. J.; Pfeifer, W. D.; Summerville, R. H.; Imhoff, M. A.; Schleyer, P. v. R.; -- Hummel, K.; Bocher, S.; Harding, C. E.; Hanack, M. - Angew. Chem. Internat. Edit.: 9, 521, (1970).
- (10).- Bunton, C. A.; Fri, Y. F. - J. Chem. Soc.: 1872, -- (1951).
- (11).- Oae, S.; Fukumoto, T.; Kiritani, R. - Bull. Chem. Soc. Jap.: 36, 346, (1963).
- (12).- Su, T. M.; Sliwinski, W. F.; Schleyer, P. v. R. - J. Amer. Chem. Soc.: 91, 5386, (1969).
- (13).- Sherrod, S. A.; Bergman, R. G.; Gleiger, G. J.; Morris, D. G. - J. Amer. Chem. Soc.: 94, 4615, (1972).

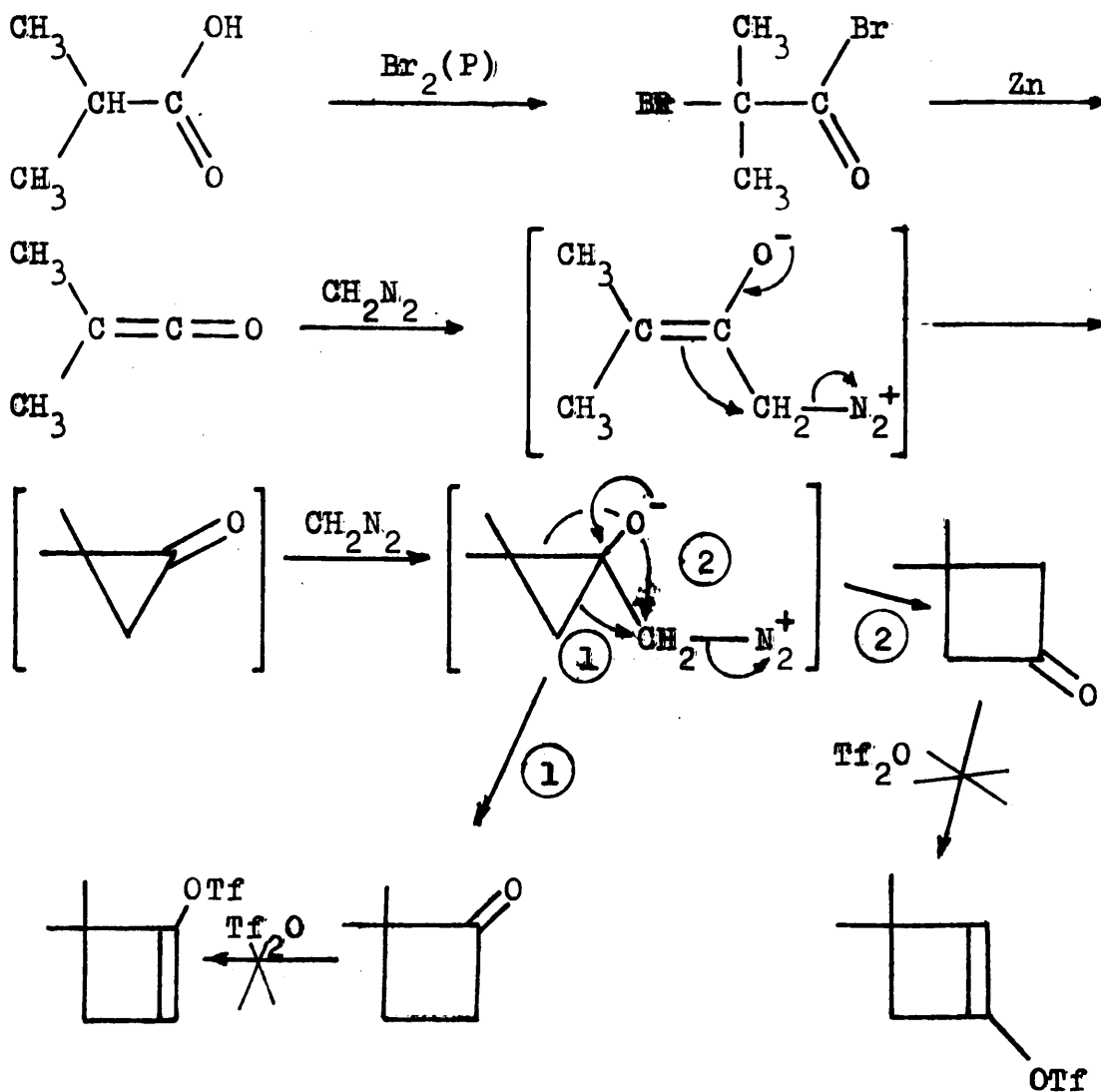
- (14).- Rappaport, Z.; Bassler, T.; Hanack, M. .- J. Amer. Chem. Soc.: 92, 4985, (1970).
- (15).- Hanack, M. .- Accounts. Chem. Res.: 3, 209, (1970).
- (16).- Subramanian, L. R.; Hanack, M. .- Chem. Educ.: 52, 80, (1975).
- (17).- Pfeifer, W. D.; Bahn, C. A.; Schleyer, P. v. R.; Bocher, S.; Harding, C. E.; Hummel, K.; Hanack, M.; Stang, P. J. .- J. Amer. Chem. Soc.: 93, 1513, (1971).
- (18).- Lamparter, E.; Hanack, M. .- Chem. Ber.: 105, 3789, (1972).
- (19).- Hanack, M.; Schleyer, P. v. R.; García Martínez, A. .- An. Quim.: 70, 941, (1974).
- (20).- Hanack, M.; Schneider, H. J. .- Angew. Chem.: 79, 709, (1967).
- (21).- Schleyer, P. v. R.; Buss, V. .- J. Amer. Chem. Soc.: 91, 5880, (1969).
- (22).- Hanack, M.; Cheuciulescu, A. .- Tetrahedron Lett.: 2827, (1970).
- (23).- Hanack, M.; Haffner, J.; Herterich, I. .- Tetrahedron Lett.: 875, (1965).
- (24).- Hanack, M.; Bocher, S.; Herterich, I.; Hummel, K.; Vot, V. .- Liebbig's Ann. Chem.: 733, 5, (1970).
- (25).- Subramanian, L. R.; Hanack, M. .- Angew. Chem.: 84, 714, (1972).
- (26).- Subramanian, K.; Hanack, M. .- Tetrahedron Lett.: 3365, (1973).
- (27).- Fischer, H.; Hummel, K.; Hanack, M. .- Tetrahedron Lett.: 2169, (1969).

PARTE TEORICA.

P A R T E T E O R I C A

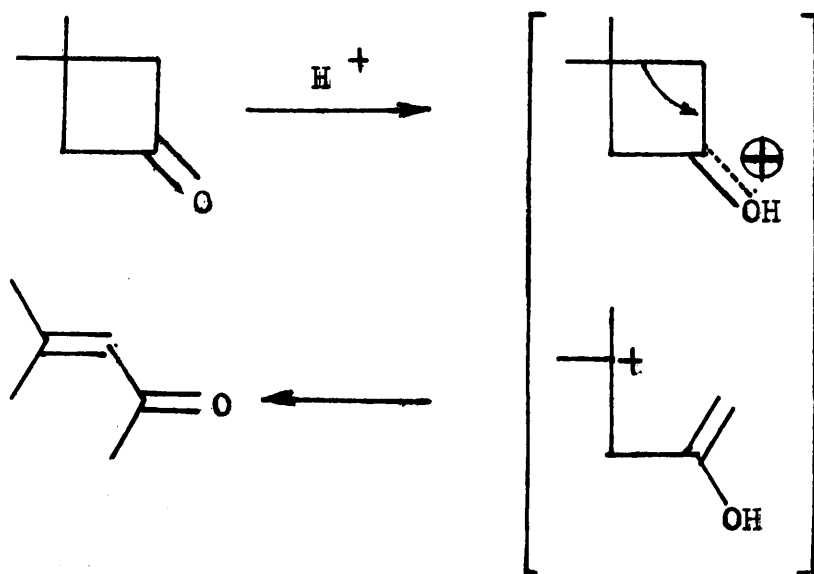
Mecanismo general de la reacción del anhídrido trifluor-
metanosulfónico con compuestos carbonílicos.-

Las 2,2- y 3,3-dimetilciclobutanonas se prepararon como se indica en el esquema I. Sus correspondientes tri-
flatos se intentaron preparar de acuerdo con el método
general (1), basado en la reacción de los compuestos car-
bonílicos con el anhídrido trifluormetanosulfónico.



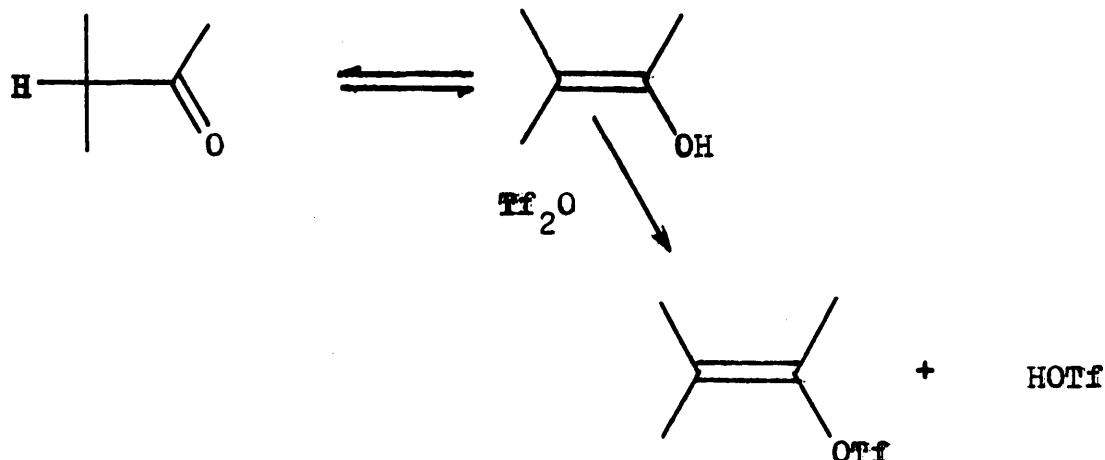
E S Q U E M A I

Sin embargo, la reacción no condujo a los triflatos esperados. Cuando el anhídrido utilizado estaba recientemente destilado sobre pentóxido de fósforo, no se producía transformación aparente de las cetonas; pero si se utilizaba un anhídrido destilado unos días antes de realizar la reacción, se obtenía, en el caso de la 3,3-dimetilciclobutanona, junto con polímeros y aceites, un nuevo producto que, una vez aislado por cromatografía de gases preparativa y analizado por espectroscopia infrarroja, resultó ser óxido de mesitilo. La formación de este compuesto se puede interpretar como resultado del ataque electrófilo del protón (procedente de las trazas de ácido que lleve el anhídrido) al oxígeno carbonílico:



Esta situación nos llevó a investigar el mecanismo de la reacción entre compuestos carbonílicos y el anhídrido trifluórmétanosulfónico. En la bibliografía consultada no aparece ningún estudio acerca de este mecanismo. En principio, cabe suponer que la reacción consista en

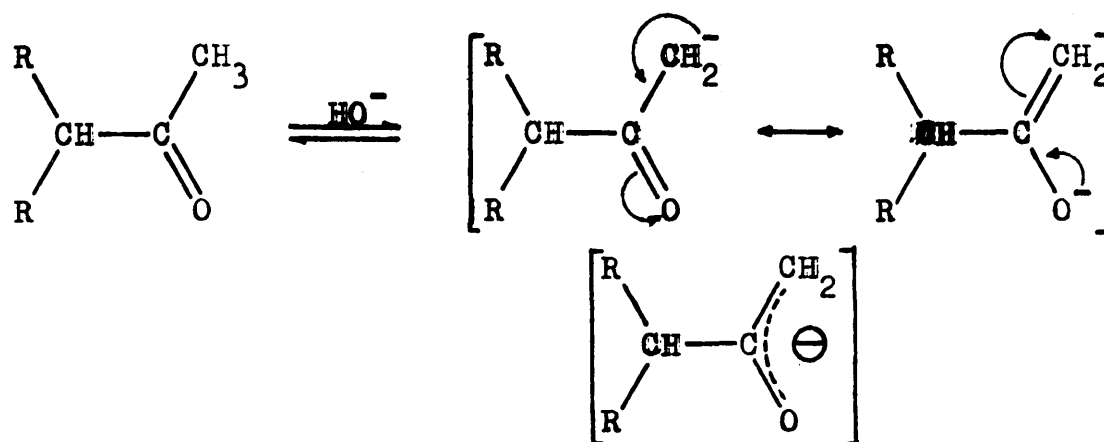
un ataque del anhídrido a la forma enólica del correspondiente compuesto carbonílico, es decir:



Según esto, cabría esperar una relación entre el contenido en enol de las cetonas y la facilidad de formación de los correspondientes triflatos; ello implicaría que la ciclobutanona debería reaccionar mucho más fácilmente que la ciclopentanona y prácticamente igual que la cicloheptanona (los contenidos en enol de las cicloalcanonas se recogen en la tabla I). Además, las condiciones en que se realiza la síntesis de triflatos son ligeramente básicas (una amina o carbonato sódico anhidro en fase heterogénea, y cloruro de metileno como disolvente), y, en medio básico, la ciclobutanona es la cicloalcanona que posee mayor velocidad de enolización, como se ve en la tabla I.

Por otro lado, en la síntesis de triflatos vinílicos, siempre se obtiene selectivamente aquél que tiene el doble enlace más sustituido. Sin embargo, en la enolización en medio alcalino, predomina el enol menos susti-

tuido, ya que el efecto + I de los radicales alquílicos desestabiliza el anión enolato:



Este hecho se pone de manifiesto en todas las reacciones que, como la del haloformo, transcurren a través de enoles en medio básico.

T A B L A I

Contenido en enol de las cicloalcanonas (2), y velocidades relativas de enolización en medio básico (3).-

Cicloalcanona	% de enol	Velocidad relativa de enolización en medio básico
Ciclobutanona	0,55	290
Ciclopentanona	0,09	85
Ciclohexanona	1,18	12
Cicloheptanona	0,56	2,4
Ciclooctanona	9,3	1

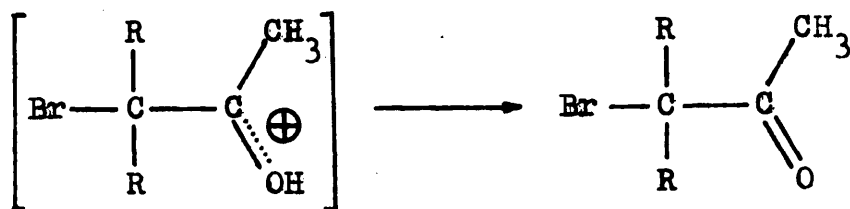
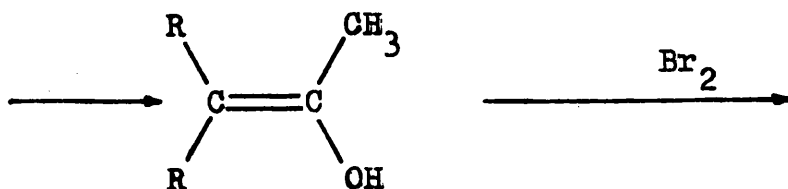
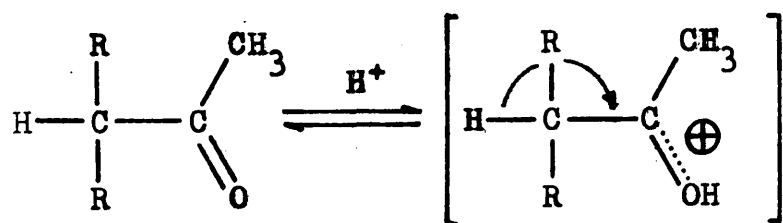
T A B L A I I

Comparación de la velocidad de enolización en medio ácido (3), con la formación de triflatos (1),(x), a partir de cicloalcanonas.-

Cicloalcanona	Vel. rel. de enolización en medio ácido	Rendimiento del triflato	Nº de días de reacción
Ciclobutanona	1	No se obtiene, (4)	
Ciclopentanona	190	40	2
Ciclohexanona	793	50	6
Cicloheptanona	101	45	3
Ciclooctanona	603	40	10

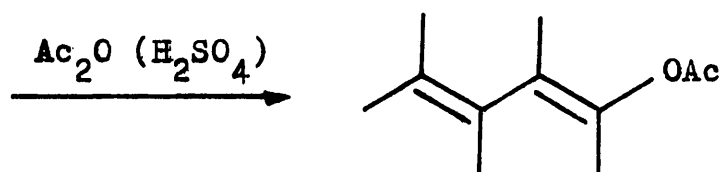
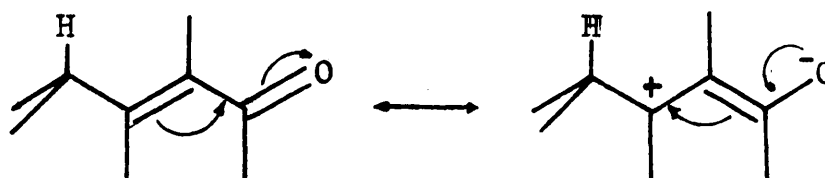
(x).- Las reacciones de formación de triflatos no se han estudiado rigurosamente, desde el punto de vista cinético, por lo que estos datos son sólo orientativos.

loga a lo que ocurre en la enolización en medio ácido, que transcurre por un mecanismo similar, o en la halogenación en medio ácido de cetonas, en la que la sustitución ocurre en el carbono más sustituido.

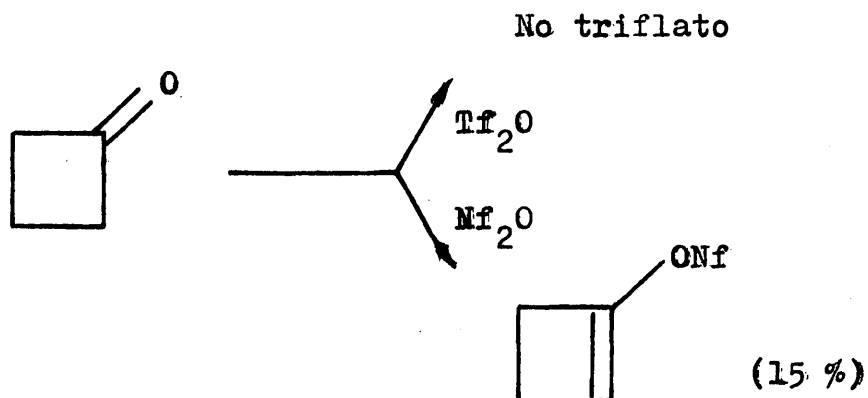


Como ya hemos indicado anteriormente, la síntesis de triflatos vinílicos a partir de cetonas conduce, efectivamente, al producto que tiene el doble enlace más sustituido.

3º).- Existe una clara correspondencia entre la electrofilia del reactivo y sus posibilidades de ataque a oxígenos carbonílicos. Así, el anhídrido acético, mucho menos electrófilo que el trifluórmétanosulfónico, sólo reacciona con átomos de oxígeno carbonílicos con alta densidad electrónica, como son los α, β no saturados (5,6):

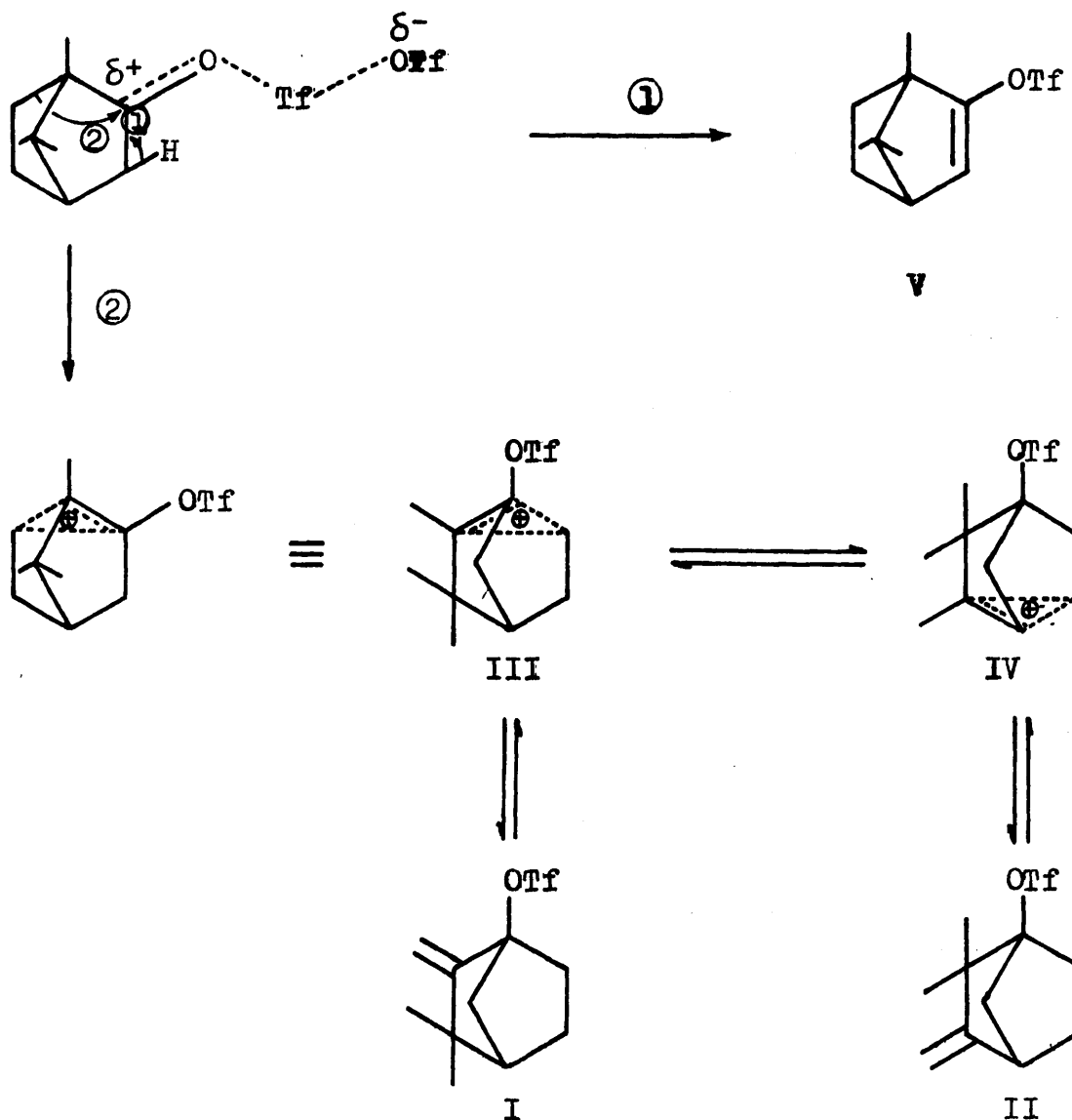


Por otro lado, los oxígenos carbonílicos poco reactivos, como son los de las ciclobutanonas, que no son atacados por el anhídrido trifluórmétanosulfónico, si lo son por el nonaflúor-n-butanósulfónico (4), más electrófilo que el anterior:



Reacción entre el alcanfor y el anhídrido trifluormetano-sulfónico.-

De acuerdo con el mecanismo que acabamos de proponer, esta reacción (ver esquema II) podría transcurrir con la asistencia del enlace C_3-H , formándose el triflato vinílico V, o bien, con la asistencia del enlace C_6-C_1 , en el sentido de una transposición de Wagner-Meerwein, conduciendo, vía catión carbenio III, a los triflatos I y II.



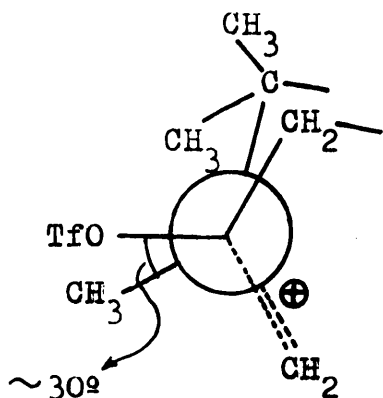
ESQUEMA III

Por el contrario, si la reacción consistiese en el ataque a la forma enólica, debería haberse obtenido únicamente el triflato V.

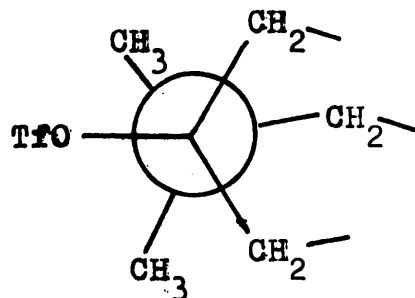
Nosotros hemos podido comprobar la formación de los triflatos I y II, con un rendimiento superior al 80 % a las 48 horas de reacción, no pudiéndose detectar la formación de V. El resultado de esta reacción constituye, por tanto, una prueba a favor del mecanismo propuesto por nosotros, basado en el ataque electrófilo asistido al oxígeno carbonílico; en este caso, la asistencia de una transposición de Wagner - Meerwein predomina sobre la asistencia "normal" del enlace C_3-H . Esta reacción constituye, además, el primer ejemplo de la asistencia de un enlace carbono-carbono a la formación de un triflato.

Los triflatos I y II se obtienen en una proporción relativa de 1 a 2, cuando la reacción se lleva a cabo a $0^{\circ}C$., en cloruro de metileno y en presencia de carbonato sódico anhidro (en fase heterogénea). Como en un medio como éste, no puede pensarse en una equilibración entre I y II, la proporción relativa en que éstos se forman, refleja la relación de estabilidades de los cationes carbonio precursores III y IV. Resulta así, que IV ha de ser más estable que III, lo cual hay que atribuirlo al fuerte efecto - I, y al escaso, si es que existe, efecto + M del grupo $-OTf$. Además, el estudio de los modelos moleculares de ambos cationes, muestra, para el caso de III, un eclipsamiento entre el grupo $-OSO_2CF_3$, muy voluminoso, y el metilo unido al átomo de carbono contiguo;

mientras que en IV, el grupo triflato queda entre los dos metilos, tal como vemos en las representaciones de Newman siguientes:



III

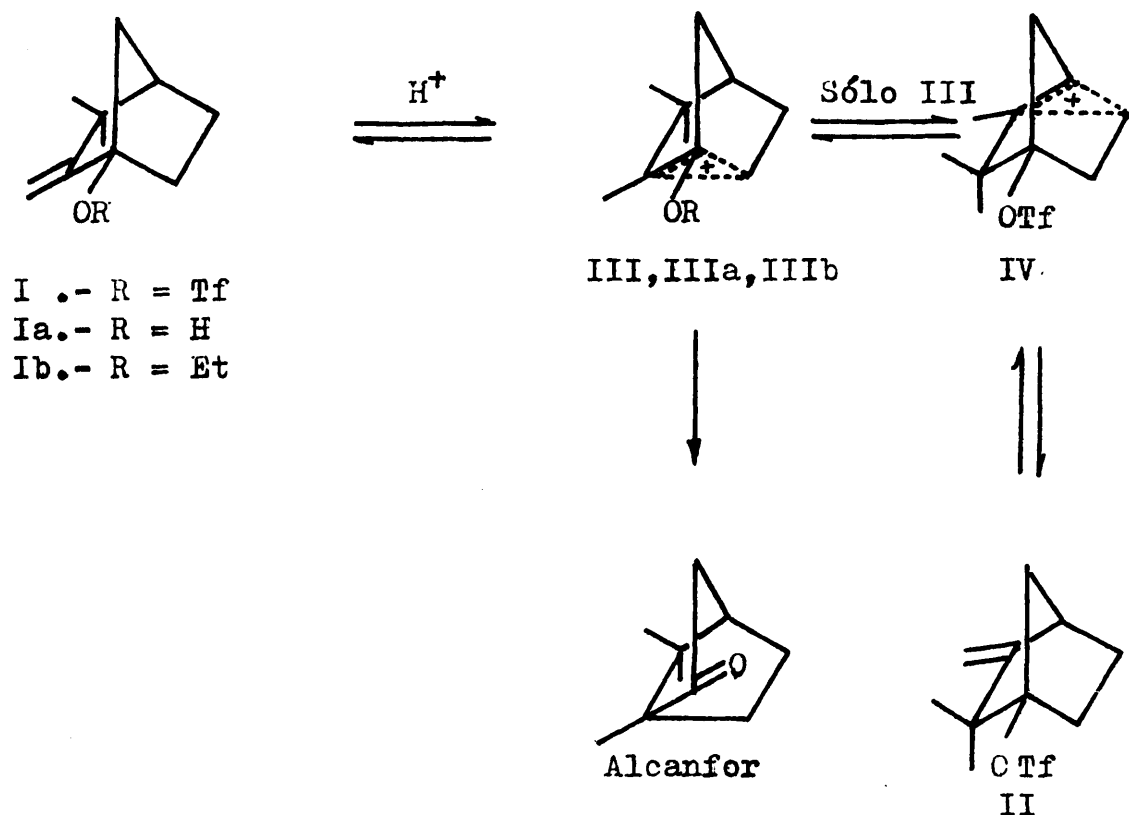


IV

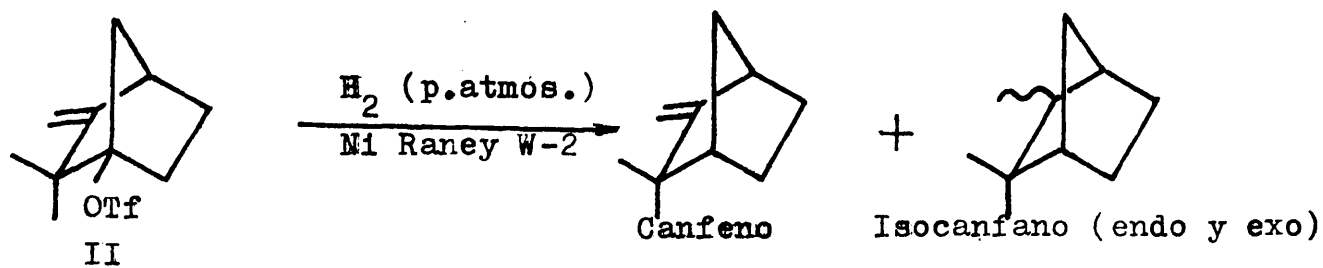
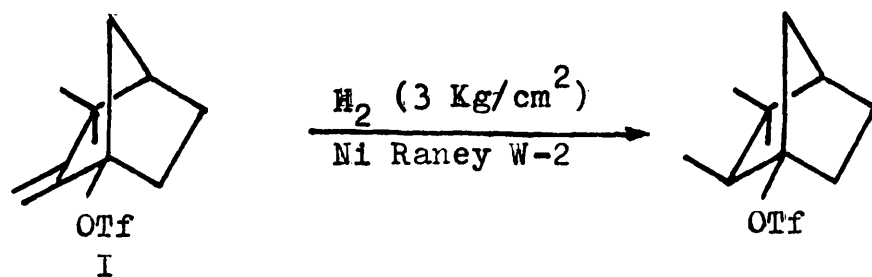
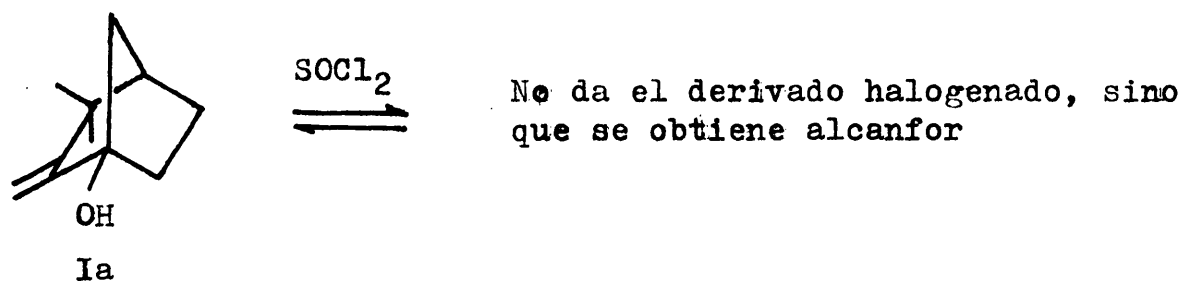
Las estructuras de I y II se dedujeron de sus propiedades espectroscópicas (ver Parte Espectroscópica), y se comprobaron químicamente mediante las experiencias reunidas en el esquema III.

El tratamiento de una mezcla de los triflatos I y II, en una proporción de 3 a 1, con ácido sulfúrico concentrado, en cloruro de metileno, durante 24 horas a temperatura ambiente, dio lugar a una mezcla en la que la relación de I a II pasaba a ser de 1 a 3. Esto indica que II es más estable que I, debido, probablemente, a la interacción entre el hidrógeno vinilidénico y el SO₂ del grupo triflato.

ESQUEMA III

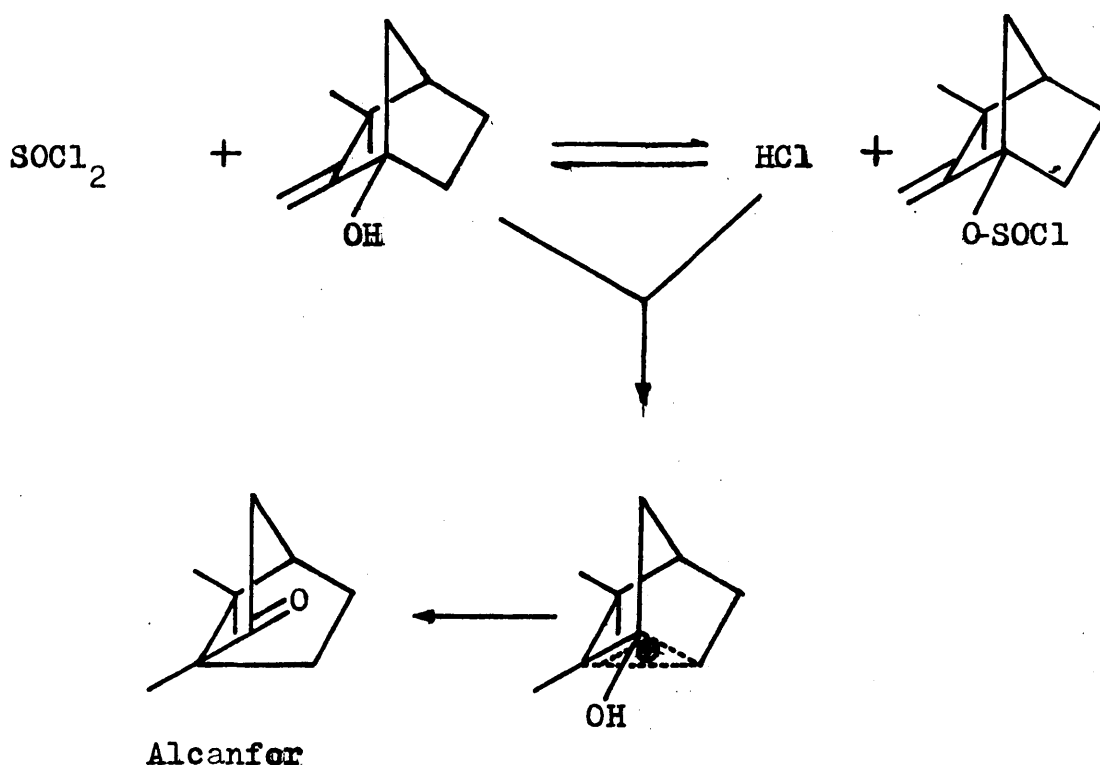


I .- R = Tf
 Ia.- R = H
 Ib.- R = Et



La hidrólisis de I en medio etanol/agua (70:30) (tamponado con trietilamina) a 130°C. (ver posteriormente), conduce al alcohol Ia y al éter Ib, en una relación 2:1. Así mismo, II conduce, en las mismas condiciones, a IIa y IIb, en igual relación que en el caso anterior. Si estas solvolisis se llevan a cabo en ausencia de base, se obtiene únicamente alcanfor, debido al medio ligeramente ácido que se produce al formarse $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

El tratamiento de Ia y Ib con ácido sulfúrico en etanol, conduce únicamente a alcanfor. Por otro lado, al tratar el alcohol Ia con cloruro de tionilo en cloroformo (7), no se produce derivado halogenado, sino que sólo se obtiene algo de alcanfor, debido posiblemente al HCl que se puede producir "in situ":



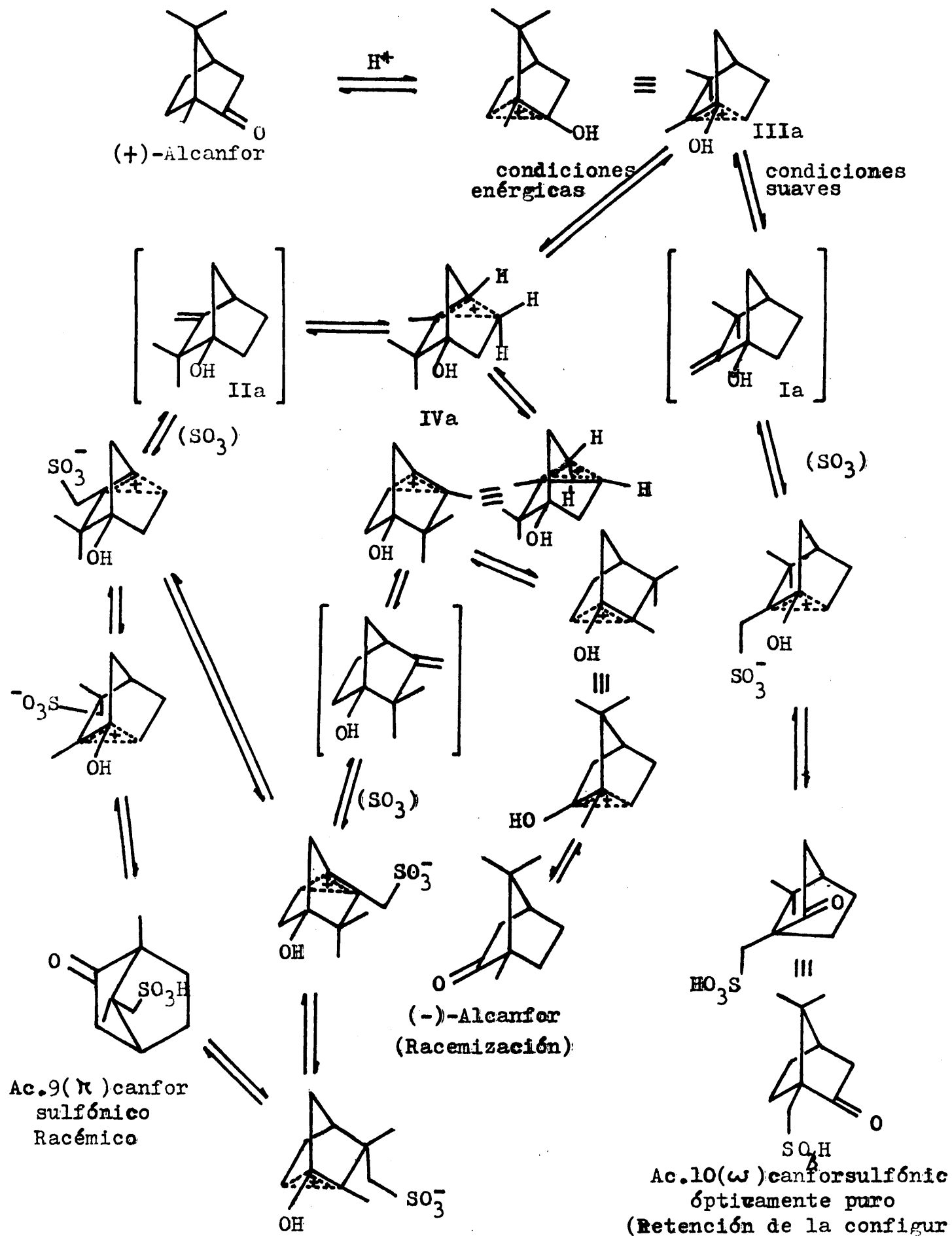
40

Por último, se procedió a la hidrogenación catalítica de I y II, empleando como catalizador un gran exceso de Ni Raney (tipo W-2), a temperatura ambiente y presión atmosférica (8). En estas condiciones, mientras que I no reaccionó, II se hidrogenó rápidamente, para dar una mezcla de canfeno y exo- y endo-isocanfano, identificados por comparación de los espectros de masas obtenidos con los descritos en la bibliografía (9,10). Cuando la presión de hidrógeno se aumentó a 3 Kg/cm^2 , I se hidrogenó lentamente al triflato saturado (al cabo de una semana había reaccionado un 50 %), pero sin llegar a producirse hidrogenolisis. Esta diferencia de comportamiento entre los triflatos I y II, hay que atribuirle a la proximidad, en el caso de I, entre el grupo triflato y el doble enlace, que impide la penetración en los poros del catalizador.

De gran ayuda para el establecimiento de las estructuras de I y II, ha sido el estudio de Vaughan y col. (11), realizado sobre la reacción entre el (+)-alcanfor y el ácido sulfúrico concentrado. Este proceso es muy similar a la reacción con el anhídrido trifluormetanosulfónico, ya que consiste en el ataque electrófilo del protón al oxígeno carbonílico, que va a desembocar, según las condiciones, en una sulfonación y racemización del alcanfor (ver esquema IV). Como intermedios no aislables en las condiciones de reacción, se supone la formación de Ia y IIa.

Cuando el tratamiento se realiza en condiciones, que los autores denominan suaves (ácido sulfúrico concen

ESQUEMA IV

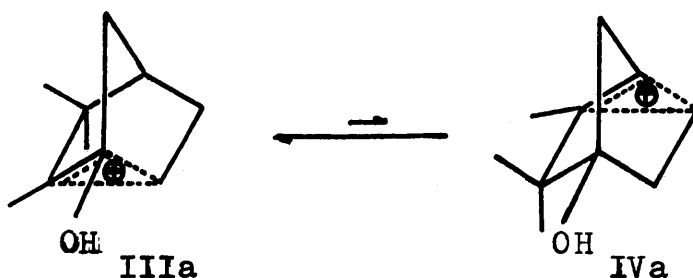


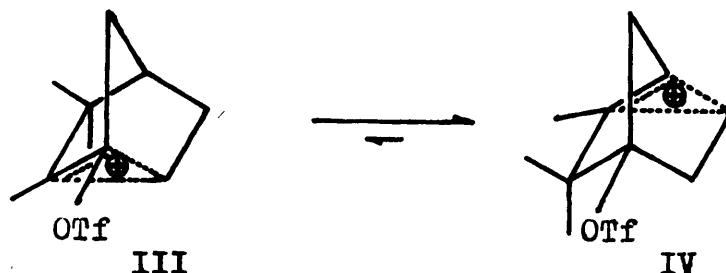
trado en anhídrido acético) (12), el único producto aislable es el ácido (+)-10-canforsulfónico (ω -canforsulfónico), ópticamente activo, no observándose isomerización de IIIa a IVa. Por el contrario, el tratamiento en condiciones energéticas (ácido sulfúrico fumante o ácido clorosulfónico a 100°C) (13,14), da lugar a la formación del ácido (+)-9-canforsulfónico (π -canforsulfónico) racémico. El alcanfor recuperado en este último caso es, así mismo, racémico. Intermedios fundamentales en este tratamiento son: IVa, formado por transposición exo-exo de metilo, a partir de IIIa, y los correspondientes enantiómeros, formados por un desplazamiento de hidrógeno, tipo $C_6 \rightarrow C_2$, endo-endo. La estereoquímica de estas transposiciones está perfectamente determinada por el hecho de que el ácido π -canforsulfónico sea el 9-canforsulfónico, y no el isómero en 8, que sería el que se obtuviese si la transposición de metilo siguiera otra estereoquímica. Otra prueba adicional es la distribución final de ^{14}C , cuando se parte de un alcanfor marcado con este isótopo en la posición C_8 .

Con objeto de comparar más estrechamente las reacciones del alcanfor con el ácido sulfúrico y con el anhídrido trifluórometanosulfónico, realizamos esta última empleando alcanfor ópticamente puro, en cloruro de metileno a 0°C. Interrumpiendo la reacción cuando se había transformado un 75 % del (+)-alcanfor, se observó que el poder rotatorio del alcanfor recuperado no difería del original; por otro lado, los triflatos I y II formados presentaban actividad óptica, con un $[\alpha]_D$ aparente de -14° y -6,8° respectivamente. Aunque no se determinó la

pureza óptica de ambos productos, resulta claro que no hay racemización total.

Comparando este resultado con el obtenido por (11) al emplear condiciones "suaves" (ácido sulfúrico concentrado en anhídrido acético), se llega a la conclusión de que en ninguno de los dos casos se verifican migraciones de hidrógeno $C_6 \rightarrow C_2$. Sin embargo, mientras que en la reacción con el ácido sulfúrico, IIIa no se isomeriza a IVa, en nuestro caso III si se isomeriza a IV, mediante una transposición de metilo. Por otro lado, del estudio de las velocidades de racemización, en la reacción con ácido sulfúrico en condiciones enérgicas, se deduce que la transposición de hidrógeno $C_6 \rightarrow C_2$ se produce con más facilidad que la transposición de metilo, todo lo contrario de lo que ocurre en nuestro caso, como ya hemos visto. En efecto, mientras que IVa se racemiza más rápidamente que se forma a partir de IIIa, en nuestro caso, III se isomeriza a IV, y éste no se racemiza. Esta diferencia de comportamiento entre ambos iones se explica con facilidad considerando sus estabilidades relativas, deducidas teniendo en cuenta sus estructuras de cationes carbonio:

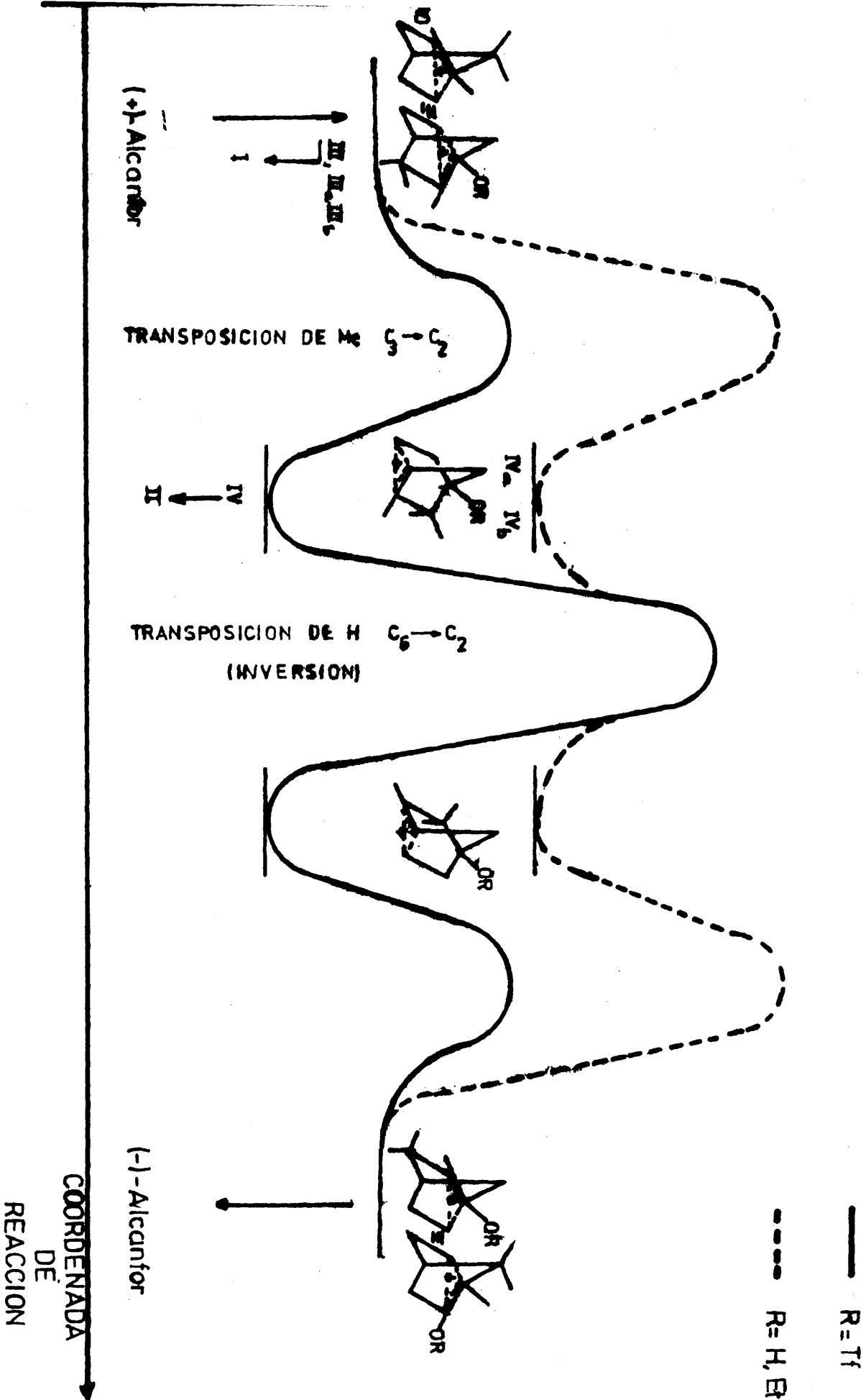




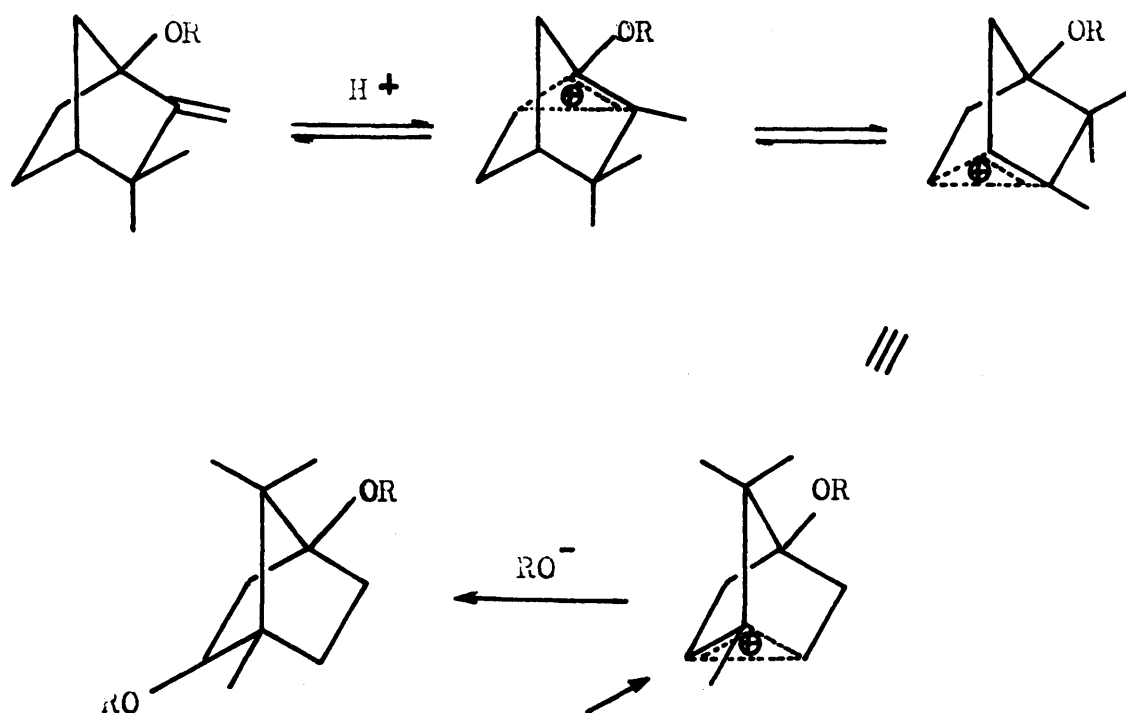
Así, mientras que IIIa es más estable que IVa, debido al efecto + M del -OH; IV es más estable que III, a causa del fuerte efecto - I y pequeño + M del grupo triflato, como ya se indicó anteriormente. Todos estos resultados aparecen reflejados en la figura 1.

Por otro lado, Mazur y col. (15) han estudiado la reacción entre el D-alcanfor y el anhídrido tricloroacético, observando únicamente la formación de tricloroacetato de 1-canfenilo dextrógiro. Suponiendo que la reacción transcurre con la formación de 2,2-bis-tricloroacetoxibornano como intermedio, ya que, aunque éste no es aislable, la reacción entre el anhídrido tricloroacético y diferentes aldehídos y cetonas se suele detener en los correspondientes bis-tricloroacetoxiderivados. Sin embargo, no se ha observado en ningún caso que la reacción entre el anhídrido trifluórmétanosulfónico y compuestos carbonílicos de lugar a tales productos de adición. Por tanto, consideramos como más probable, para la reacción entre el anhídrido trifluórmétanosulfónico y el alcanfor, el mecanismo propuesto por nosotros.

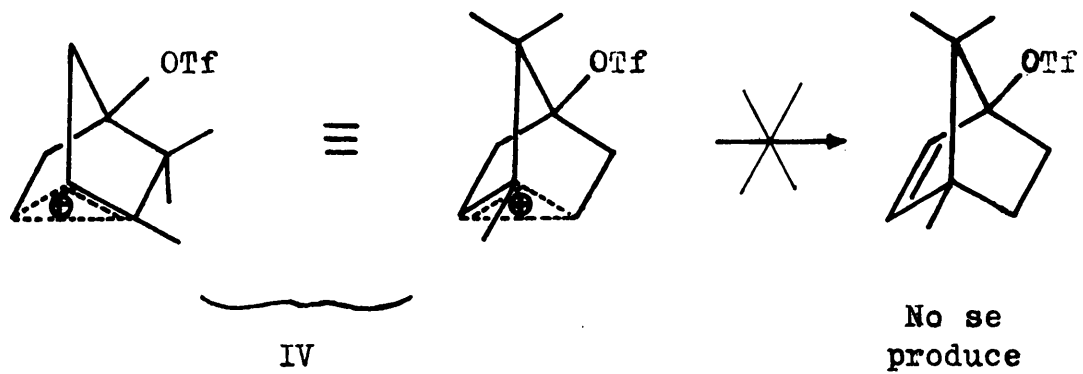
FIG. 1



En el citado trabajo de Mazur y col. (15) cuando se trata el alcanfor con anhídrido tricloroacético en presencia de ácido tricloroacético se obtiene, además de 1-tricloroacetoxicanfano, el 2,4-bis-tricloroacetoxibornano. La formación de este producto la justifican los autores admitiendo el concurso de una transposición de Nametkin (16) de metilo $C_3 \rightarrow C_2$, análoga a la que ocurre en nuestro caso, pero finalizando la reacción con el ataque por el otro átomo de carbono del catión carbonio:

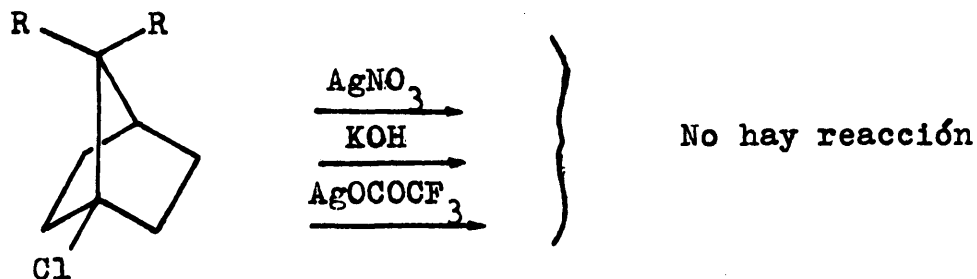


Existen varios ejemplos en la bibliografía de esta reacción (16,17). Sin embargo, nosotros no hemos encontrado ningún indicio de que se produzca en nuestro caso.



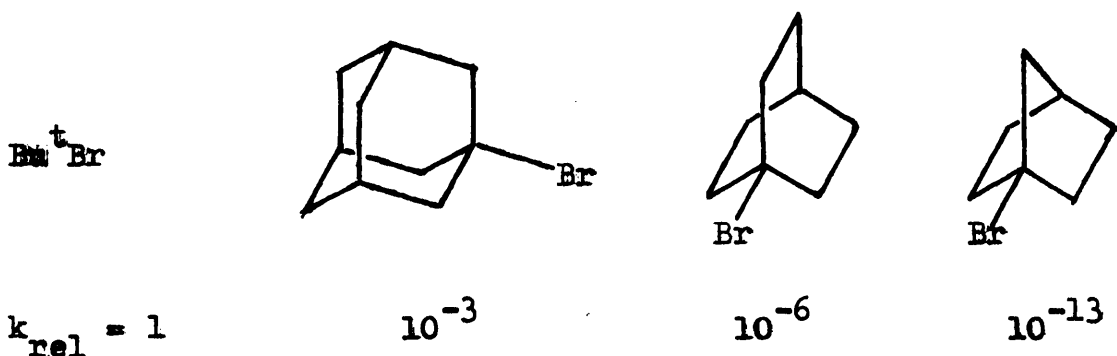
Solvólisis de los triflatos de canfenilo-1 y canfenilo-4,
(I y II).-

Es bien conocida la inercia a dar reacciones de solvolisis por parte de los derivados de 1-biciclo-[2,2,1]-heptilo (18,19):



No obstante, se han publicado datos cinéticos de las solvolisis del bromuro (20) y brosilato (21) de 1-norbornilo, así como de la solvolisis en condiciones extremas (m-cresol a 322°C) del cloruro de 1-norbornilo (22).

La inercia de estos derivados corresponde a una situación límite dentro de la falta de reactividad general que presentan los derivados en cabeza de puente de sistemas bicíclicos. Para tener una idea cuantitativa de este efecto, se exponen a continuación las velocidades relativas de solvolisis (a 25°C en etanol acuoso al 80 %) de bromuros cabeza de puente con respecto al bromuro de terbutilo (21):



Recientemente se han publicado las solvolisis de triflatos cabeza de puente de sistemas bicíclicos y tricíclicos especialmente tensos (23,24), entre los que está el triflato de 1-apocanfilo (23). La gran capacidad que tiene el triflato como grupo saliente, se refleja en el hecho de que en sistemas tan tensos como el 1-nortriciclilo y el 4-triciclilo, sólo se hayan logrado solvolizar sus triflatos. Por otro lado, el triflato de 1-apocanfilo solvoliza a una velocidad $2,7 \times 10^6$ veces mayor que lo hace el bromuro de 1-norbornilo. Los datos cinéticos de estas solvolisis aparecen reunidos en la tabla III.

Como ya habíamos adelantado, nosotros hemos realizado experiencias solvolíticas con los triflatos I y II. Estas experiencias han sido de dos tipos: unas encaminadas a obtener la composición cualitativa y cuantitativa de los productos de solvolisis, y otras con el fin de obtener datos cinéticos. Las primeras se han llevado a cabo en un medio etanol/agua del 70 % en volumen, tamponando con trietilamina, a una temperatura de 130°C. El análisis cromatográfico y espectroscópico (ver Parte Espectroscópica) de los productos de solvolisis arrojó el siguiente

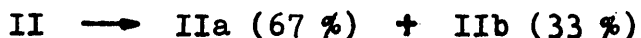
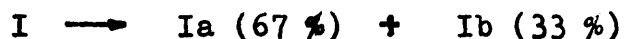
T A B L A I I I

Sustrato	Disolvente	$t_s(^{\circ}\text{C})$	$k(\text{s}^{-1})$	$\Delta H^{\ddagger}(\text{kcal/mol})$	$\Delta S^{\ddagger}(\text{u.e.})$	ROH/ROEt	Refs
romuro de 1-norbornilo	EtOH 80%	25(±)	$7 \times 10^{-16}(\pm)$	32			(20,21)
rosilato de 1-norbornilo	NaOAc/HOAc	25(±)	$2,78 \times 10^{-14}(\pm)$	31,7	-14,3		(21)
osilato de 1-norbornilo	NaOAc/HOAc	25(±)	$9 \times 10^{-15}(\pm)$				(21)
rosilato de 1-apocanfilo	Dioxano 70%	200,1	$4,44 \times 10^{-5}$				(23)
flato de 1-apocanfilo	EtOH 60%	89	$6,02 \times 10^{-5}$	28,0	$-0,8 \pm 1,1$	63/37	(23)
flato de 1-metil-triciclo- 2,2,2,0 ₂]-octilo-4	EtOH 60%	31,3	$4,16 \times 10^{-5}$	25,5	5,0	69/31	(23)
flato de 7-metil-3-nor- amantilo	HOAc	25(±)	$1,36 \times 10^{-7}(\pm)$	28,7	6,4		(24)
flato de 1-nortriciclilo	HOAc	186,1	$5,98 \times 10^{-6}$				(24)
flato de 4-triciclilo	EtOH 60%	221,1	$3,75 \times 10^{-5}$	27	-25,2	72/28	(23)

±).- Velocidad calculada a 25°C

±).- Supuesta 1/3 del brosilato

resultado:



Posteriormente se procedió a la determinación de las constantes de velocidad mediante la técnica basada en la variación de conductividad (25). Los resultados de estas determinaciones, junto con las constantes de velocidad de solvolisis de otros sistemas que nos van a servir para analizarlos y justificarlos, se recogen en la tabla IV.

Aunque Schleyer y col. (24) y Bergman y col. (23) llegan a la conclusión de que los triflatos solvolizan siempre vía fisión C-O (y no fisión S-O), nosotros hemos comprobado este extremo en nuestros triflatos realizando una solvolisis del triflato I en un medio tan poco nucleófilo como es el trifluóretanol (tamponado con trietilamina), llevando a cabo esta reacción en ampolla cerrada a 147°C durante una semana, produciéndose cuantitativamente el correspondiente éter trifluoretílico.

A continuación vamos a estudiar los factores que influyen en las solvolisis de estos derivados, para justificar la relación $k_I/k_{II} = 0,36$ (en etanol acuoso del 60 % a 80,3°C). Estos factores son de dos tipos:

- a).- De solvatación
- b).- Estructurales

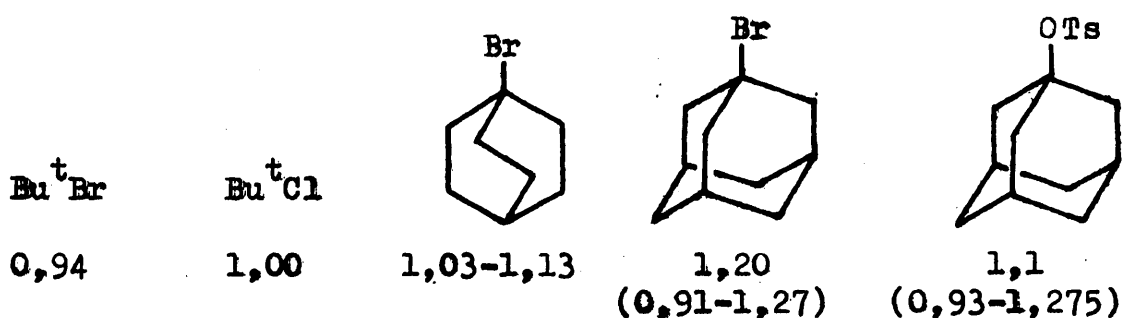
T A B L A I V

Sustrato	Disolvente	t_a (°C)	$k \times 10^5$ (s ⁻¹)	A.P. (eV)	Rf ^a
Triflato de 1	EtOH 50%	75,8	$2,6 \pm 0,2$	9,66	
-canfenilo (I)	" "	calc.a 80,3	4,2		
" " "	" 60%	80,3	$2,5 \pm 0,5$		
Triflato de 4	EtOH 50%	80,3	$39,0 \pm 0,3$	10,3	
-canfenilo (II)	" 60%	80,3	$7,0 \pm 0,3$		
Triflato de 1- apocanfilo (VI)	EtOH 60%	calc.a 80,3	2,4		(23)
Triflato de 1- norbornilo (VII)	EtOH 60%	80,3	$\sim 2,4$		(23)
Tosilato de 2- metilénadaman- tilo-1 (VIII)	AcOH	25,0	$3,24 \times 10^{-3}$		(26)
Tosilato de 1- adamantilo (IX)	AcOH	25,0	$5,86 \times 10^{-1}$		(26)
Bromuro de 1- adamantilo (X)	EtOH 80%	25,0	$5,1 \times 10^{-2}$		(26)
Bromuro de 2,2- dimetiladaman- tilo-1, (XI)	EtOH 80%	25,0	$5,7 \times 10^{-2}$		(26)

a).- Solvatación.-

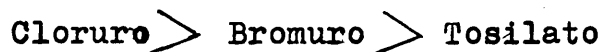
Es un factor que contribuye muy poco a la variación de la constante de velocidad con la estructura del sustrato. En el caso concreto de los derivados en cabeza de puente, se refleja su escasa importancia en los siguientes hechos:

12).- El parámetro \underline{m} de la ecuación de Grunwald - Winstein (27) es muy parecido, en el caso de los derivados en cabeza de puente, a los valores típicos de los derivados acíclicos terciarios (28):



Esto nos indica que, análogamente a lo que ocurre en los derivados acíclicos terciarios, no existe asistencia nucleófila del disolvente, siendo el papel de éste más el de una estabilización electrostática que el de una solvatación específica. Kevill y col. (28) indican que el valor de \underline{m} es siempre ligeramente más alto en los derivados cabeza de puente que en los derivados acíclicos terciarios en base al postulado de Hammond. Según esta hipótesis, el valor de \underline{m} es mayor cuanto más se parece el estado de transición al catión carbenio, o sea, cuanto más

endotérmico sea el proceso solvolítico. Siguiendo este razonamiento, los valores de \underline{m} en los derivados de 1-biciclo-[2,2,1]-heptilo (en igualdad de grupos salientes) deben ser más altos. Schleyer y col. (28) atribuyen las anomalías en el valor de \underline{m} a factores independientes de la estructura hidrocarbonada; por ejemplo, observan que el valor de \underline{m} disminuye cuando aumenta la capacidad de los grupos salientes para deslocalizar la carga negativa (esta capacidad debe ser alta para el grupo triflato con relación a otros grupos salientes). Otros factores que influyen en el valor de \underline{m} son: la posibilidad de formar enlace de hidrógeno (también debe ser considerable en el caso del triflato) y la existencia de regreso interno. En general, para un mismo sistema hidrocarbonado, \underline{m} disminuye según que el grupo saliente sea:



No es arriesgado suponer, por tanto, que los triflatos poseerán un valor de \underline{m} igual o menor que los correspondientes tosilatos.

Los valores de \underline{m} para los triflatos I y II, calculados a partir de nuestros datos cinéticos, resultan:

$$m_I = 0,5 \pm 0,2$$

$$m_{II} = 1,5 \pm 0,5$$

Los elevados errores absolutos y el hecho de que sólo se hayan tomado dos puntos (50 y 60% de etanol/agua)

nos impiden llegar a conclusiones definitivas, aunque es muy claro que ambos triflatos presentan muy distintas sensibilidades a la estructura de los disolventes. Según Schleyer y col. (28) los valores bajos de \underline{m} (como es el caso de I) se justifican como debidos a la asistencia nucleófila del disolvente; no obstante esta afirmación se refiere preferentemente a los derivados acíclicos primarios y secundarios.

22).- Se ha encontrado una correlación lineal entre los potenciales de aparición en fase gaseosa medidos por espectrometría de masas (29) de los cationes cabeza de puente (obtenidos a partir de los bromuros) y la velocidad relativa de solvolisis en etanol al 80 % a 25°C de sus correspondientes bromuros (21). Esta correlación sólo se puede justificar admitiendo que los fenómenos de solvatación no alteran sensiblemente el orden de las estabildades en fase gaseosa. Sin embargo, los autores no comparan este factor de correlación con ningún factor teórico, lo que merma el sentido físico de esta correlación. Nosotros trataremos, en lo que sigue, de exponer un modelo teórico que satisfaga esta correlación:

De acuerdo con la termoquímica aplicada a la espectrometría de masas, para un proceso



puede escribirse:

$$\Delta H_{R-X} = \Delta H_{R^+} + \Delta H_{X^-} + \Delta E_{ex} + AP_{R^+}$$

donde ΔH son los calores de formación, ΔE_{ex} es el exceso de energía y AP_{R^+} es el potencial de aparición del ion R^+ .

teniendo en cuenta que:

$$\Delta H_{X\cdot} = \Delta H_{X^-} + AE_{X^-}$$

donde AE_{X^-} es la afinidad electrónica de X; resulta:

$$\Delta H_{R-X} = \Delta H_{R^+} + \Delta H_{X^-} + AE_{X^-} + \Delta E_{ex} + AP_{R^+}$$

De donde la energía necesaria para pasar de $R-X$ a R^+ y X^- , en fase gaseosa, puede escribirse:

$$\Delta H = \Delta H_{R-X} - (\Delta H_{R^+} + \Delta H_{X^-}) = AE_{X^-} + \Delta E_{ex} + AP_{R^+}$$

Para dos compuestos con distinta estructura hidrocarbonada, pero con el mismo sustituyente (R_I-X y $R_{II}-X$) tendremos:

$$\Delta H_I = AE_{X^-} + \Delta E_{ex}^I + AP_I$$

$$\Delta H_{II} = AE_{X^-} + \Delta E_{ex}^{II} + AP_{II}$$

Por otra parte, aplicando el teorema de Bell-Evans-Polanyi (30):

$$\Delta H_I - \Delta H_{II} = b(E_A^I - E_A^{II})_g = AP_I - AP_{II}$$

donde E_A son las energías de activación correspondientes

a la ionización en fase gaseosa de R-X en R^+ y X^- . Aplicando el postulado de Hammond, teniendo en cuenta que se trata de procesos muy endotérmicos, podemos suponer que la constante b es aproximadamente igual a 1, lo que supone que las diferencias de energía de los estados de transición son iguales a las diferencias de energías de los cationes R^+ , con lo que queda para el proceso de ionización en fase gaseosa:

$$(E_A^I - E_A^{II})_g \approx (AP_I - AP_{II}) \quad \text{Ec.(1)}$$

Consideremos ahora el proceso de solvolisis. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$(E_A)_s = -RT(\ln k + \ln A)$$

Si para dos sustratos similares, como los que venimos tratando, se considera que ambos tienen el mismo factor de frecuencia, queda:

$$(E_A^I - E_A^{II})_s = -RT(\ln k_I - \ln k_{II}) \quad \text{Ec.(2)}$$

Si se considera despreciable la solvatación diferencial en el estado de transición, resulta:

$$(E_A^I - E_A^{II})_s \approx (E_A^I - E_A^{II})_g$$

Sustituyendo sus valores de las ecuaciones (1) y (2), tendremos:

$$AP_I - AP_{II} = -RT(\ln k_I - \ln k_{II})$$

De donde, pasando a logaritmos decimales, queda:

$$\log k_I - \log k_{II} = - \frac{1}{2,303 RT} (AP_I - AP_{II}) \quad \text{Ec. (3)}$$

En la correlación descrita (21), como la temperatura es de 25°C, el factor de correlación teórico resulta ser $-0,735 \text{ (Kcal/mol)}^{-1}$. El factor de correlación experimental es de $-0,54 \text{ (Kcal/mol)}^{-1}$. Esta diferencia hay que atribuirle a alguno o varios de los factores que hemos considerado despreciables; no obstante, es lo suficientemente baja como para indicar que los factores de solvatación juegan un papel muy poco importante en las solvolisis de los bromuros en cabeza de puente. Es conveniente indicar que si sólo consideramos los tres sistemas que tienen más próximas sus constantes de velocidad (los bromuros de butilo terciario, 1-adamantilo y biciclo-[2,2,2]-octilo-1), dejando aparte el bromuro de 1-norbornilo, el factor de correlación que se obtiene es de $-0,79 \text{ (Kcal/mol)}^{-1}$, que presenta gran concordancia con el teórico. Es decir, el principal causante de la diferencia anterior es el bromuro de 1-norbornilo, lo que resulta lógico, teniendo en cuenta que su velocidad de solvolisis está considerablemente alejada de las de los otros sistemas, por lo que es muy probable que alguno de los factores estructurales que nosotros hemos considerado despreciables, no lo sea, ya que nuestras suposiciones nacían de considerar sistemas similares entre sí.

Se puede concluir, pues, que la solvatación es un factor despreciable.

b).- Factores geométricos o estructurales del sustrato.-

Los dividiremos en dos clases:

b-1).- Debidos a la estructura hidrocarbonada del 1-biciclo-[2,2,1]-heptilo.

b-2).- Debidos al grupo saliente y a los sustituyentes alquílicos.

b-1).- Factores debidos a la estructura del 1-biciclo-[2,2,1]-heptilo.-

El factor que parece influir más claramente en la falta de reactividad de los derivados cabeza de puente es la geometría de los correspondientes cationes carbenio. La configuración preferida de un catión carbenio es aquella que posee los sustituyentes colocados en un plano con ángulos de enlace de 120° . Cuanto más se desvíe de esta geometría, más inestable será, o dicho de otra manera, mayor será su energía potencial y, por tanto, su velocidad de formación será menor.

Los primeros intentos de medir energías potenciales de forma cuantitativa en estos sistemas se deben a Schleyer (31); sin embargo, no existe una relación entre la energía potencial del catión y sus velocidades de solvolisis, ya que éstas con lo que están relacionadas es con las diferencias entre el estado de transición y el estado inicial.

Con el desarrollo de métodos computerizados de análisis conformacional, se han determinado las energías potenciales de cada uno de los estados, inicial y de transición, como suma de una serie de términos independientes (32):

$$E_{\text{total}} = E_{\text{long.enlace}} + E_{\text{tensión angular}} + E_{\text{torsional}} + E_{\text{no enlace}}$$

La E_{total} se minimiza como función del sistema que se considere.

En todos los casos se considera el estado de transición como el catión carbenio en cabeza de puente, lo que está justificado en base al postulado de Hammond (33), teniendo en cuenta que se trata de procesos muy endotérmicos. Como estado inicial se consideran los correspondientes hidrocarburos. La diferencia de energías potenciales de los cationes e hidrocarburos correlacionan con los logaritmos de las constantes de velocidad de solvolisis con una desviación media de $10^{+0,8}$ (21).

En la tabla V se recogen las diferencias de cada uno de los términos (en Kcal/mol) para los sistemas más significativos.

En la citada tabla podemos ver que la diferencia entre el catión norbornilo y el norbornano es aproximadamente el doble de las diferencias de los otros dos sistemas, lo que da una idea de la enorme inestabilidad que tiene el catión 1-norbornilo, sobre todo teniendo en cuen

T A B L A V

Diferencias de energías potenciales de los distintos términos independientes para los sistemas 1-norbornilo, 1-biciclo-[2,2,2]-octilo y 1-adamantilo (21).

Sistema	tensión long.enlace	tensión angular	tensión torsional	tensión no enlace	Total
1-adamantilo	- 0,120	8,140	0,376	1,776	10,172
1-biciclo-[2,2,2] -octilo	0,123	8,157	0,317	4,337	12,934
1-norbornilo	1,040	23,286	- 0,398	0,461	24,389

Los datos están expresados en Kcal/mol.

ta que el norbornano ya tiene una energía potencial muy elevada, como se ha comprobado experimentalmente (34).

En todos los casos el valor más alto corresponde al término de tensión angular, causante principal, por tanto, de la inercia solvolítica de estos compuestos, especialmente en el caso del 1-norbornilo en el que supone un 95 % de la energía potencial total.

b-2).- Factores estructurales debidos al grupo saliente y a los sustituyentes alquílicos.-

Ya hemos visto que los factores de solvatación carecen de importancia y, por otro lado, el análisis de los factores geométricos debidos al sistema bicíclico nos ha puesto de manifiesto que la tensión angular es la principal causante de la inercia reactiva de los derivados de 1-biciclo-[2,2,1]-heptilo. Sin embargo, de ninguno de ellos se pueden obtener conclusiones que justifiquen la relación k_I/k_{II} , por lo que deben ser los sustituyentes alquílicos y quizás su relación con el grupo saliente, los causantes de esta diferencia de velocidad de solvolisis.

En lo que se refiere al grupo saliente, su efecto se debe a un aumento en la energía del estado inicial, tanto mayor cuanto más voluminoso sea este grupo, es decir, es un efecto estérico (tensión frontal) que se puede ver exaltado por la presencia de sustituyentes alquílicos en los carbonos próximos al que soporta el grupo saliente. Este sería un efecto acelerador, ya que al aumentar la tensión en el estado inicial, disminuye la dife

rencia entre las energías potenciales del estado de transición y del estado inicial. No obstante, Schleyer y col. (35) consideran despreciable el efecto diferencial de la tensión frontal sobre la velocidad relativa de solvolisis en sistemas análogamente constituidos a los estudiados por nosotros.

En cuanto a los efectos producidos por los sustituyentes alquílicos exclusivamente, tenemos lo siguiente:

Comparando los valores de las constantes de velocidad de los sistemas VI y VII (ver tabla IV), así como los correspondientes a X y XI, se puede deducir que el efecto del grupo gem-dimetilo sobre la constante de velocidad no es importante.

Así mismo, comparando las constantes de velocidad de VI y II, puede observarse la escasa influencia que, en el caso del biciclo-[2,2,1]-heptilo-1, ejerce un grupo metileno cuando no está en α con respecto al grupo saliente (hay una ligera aceleración en II con respecto a VI, que corresponde a 0,73 Kcal/mol). En el caso del adamantano, este efecto también es despreciable (37). En nuestro caso, aunque el efecto de tensión angular puede ser distinto cuando el grupo metileno se encuentre en C-2 o en C-3, no es arriesgado suponer que la diferencia no debe ser considerable y, por ello, este efecto afectará aproximadamente de igual forma tanto a I como a II. Por tanto, los factores que influyen en la relación k_I/k_{II} son los electrostáticos debidos al grupo metileno en α con relación al carbono que soporta el grupo triflato, en el caso de I, y son:

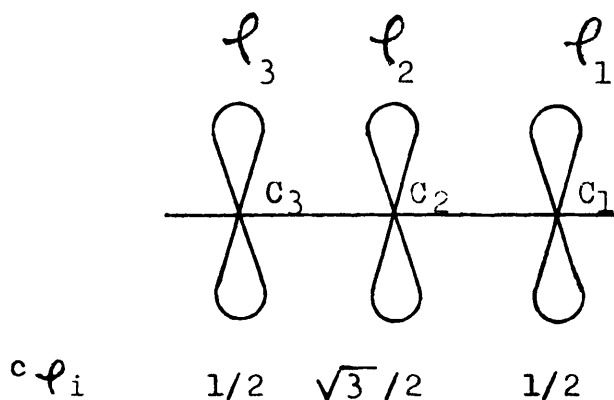
1º).- Efecto -I

2º).- Perturbación entre el incipiente orbital 'p' vacío del C-1 y el orbital 'p' del C-2 (efecto conjugativo).

Ree y Martin (37) demuestran, para el caso del sistema VIII en relación con IX, que el único factor de importancia debido a un grupo metileno en C-2 es el efecto -I, que provoca una disminución en la velocidad de solvolisis de aproximadamente 10^4 . En estos sistemas el efecto conjugativo es nulo al ser de 90° el ángulo formado por los orbitales 'p' del carbono que soporta la carga positiva (C-1) y del carbono del ciclo que está formando doble enlace (C-2). Por el contrario, en el caso de I, el ángulo diedro entre ambos orbitales es menor. (en el estado base el enlace C-Otf y el orbital 'p' del átomo de carbono adyacente forman un ángulo de unos 60°) lo cual va a determinar una cierta conjugación en el estado de transición. Esta conjugación ha de ser capaz de reducir la deceleración de 10^4 (según Ree y Martin) debida al efecto -I del grupo metileno en α , hasta el valor experimental $k_I/k_{II} = 0,36$. Es decir, la aceleración debida al efecto conjugativo debe ser de $3,6 \times 10^3$, a la que corresponde una energía de estabilización de unas 5,8 Kcal/mol. Schleyer y col. (26) estiman la barrera energética entre las dos conformaciones límites del catión dimetilvinilcarbinilo en unas 12 - 13 Kcal/mol.

Con estos datos se puede estimar el ángulo diedro

formado por los orbitales 'p' (el vacío de C-1 y el de C-2 que está formando el enlace π) mediante un sencillo cálculo mecánico-cuántico basado en la teoría de Hückel sin modificar (36).



En efecto, si tenemos el catión alílico en su estado de menor energía potencial ($\theta = 0$), y pasamos a otro estado mediante un giro del orbital ϕ_1 ($\theta = 0$), la energía potencial aumenta:

$$\delta E_{\pi} = 2 c_{\phi_1} c_{\phi_2} \delta \theta \quad \text{Ec. (4)}$$

donde:

$$\delta \beta = -\beta (1 - \cos \theta)$$

sustituyendo en la ecuación (4) los valores de los coeficientes de los orbitales y el valor de $\delta \beta$, tenemos:

$$\delta E_{\pi} = -0,71(1 - \cos \theta)\beta \quad \text{Ec. (5)}$$

β puede adquirir valores comprendidos entre -13 y -112 Kcal/mol. (39).

teniendo en cuenta que, según Schleyer y col. (26), para $\theta = 90^\circ$, $\delta E_\pi = 12 - 13$ Kcal/mol (tomaremos 12,50 para nuestros cálculos), resulta para el catión dimetilvinilcarbinilo y los sistemas referibles a él (como es el caso de I):

$$12,5 = -0,71\beta$$

de donde:

$$\beta = -17,6 \text{ Kcal/mol}$$

La energía de desestabilización es en el caso de I:

$$12,5 - 5,0 = 3,5 \text{ Kcal/mol}$$

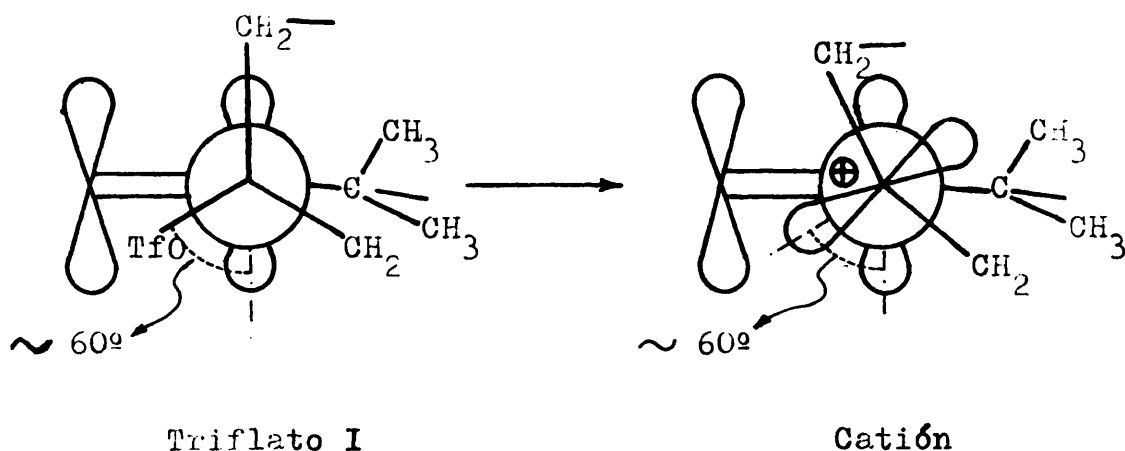
Con lo que resulta, sustituyendo en la ecuación (5) este valor y el de β anteriormente calculado:

$$6,7 = (0,71)(1 - \cos\theta)(-17,6)$$

de donde obtenemos un ángulo diedro en el estado de transición:

$$\theta \approx 60^\circ$$

Se puede suponer, según el postulado de Hammond, que éste será también el valor del ángulo diedro en el catión carbonio. Es decir, durante la ionización no hay variación del ángulo diedro. Esto se representa en las proyecciones de Newman siguientes:



Por último, si tratamos de aplicar la ecuación (3), deducida al estudiar los efectos del disolvente, a nuestros triflatos I y II, tenemos que mientras la pendiente teórica para la temperatura de 80,3°C, vale:

$$M_{\text{teór.}} = - \frac{1}{2,303 RT} = -0,618 \text{ (Kcal/mol)}^{-1}$$

la pendiente real deducida de los datos cinéticos y los potenciales de aparición (ver tabla IV) resulta:

$$\frac{\log k_I - \log k_{II}}{AP_I - AP_{II}} =$$

0,69 (Kcal/mol)⁻¹ para EtOH 60 % y 1,49 (Kcal/mol)⁻¹ para EtOH 50 %.

Esta gran diferencia entre la pendiente teórica y las obtenidas experimentalmente, puede ser debida a que, cómo al determinar los potenciales de aparición por espec

trometría de masas, se le suministra al sistema un exceso de energía, puede producir una mayor vibración de los enlaces con lo que el sistema puede adquirir una geometría, en el caso de I, que suponga una mayor conjugación en el estado de transición, lo que disminuiría el valor de AP_I . En efecto, el valor de este potencial parece bajo en comparación con los de otros cationes cabeza de puente (21), (29).

B i b l i o g r a f í a

- (1).- Síntesis de las dimetilciclobutanonas: Conia, J. M.; Salaum, J. .- Bull. Soc. Chim. de Fr.: 1961, (1964). Mecanismo de esta reacción: Turro y col. .- J. Amer. Chem. Soc.: 92, 2036, (1970). Síntesis de triflatos: Dueber, T. E.; Stang, P. J.; Pfeifer, W. D.; Imhoff, M. A.; Schleyer, P. v. R.; Hummel, K.; Bocher, S.; Hanack, M. .- Angew. Chem. Internat. Edit.: 9, 521, (1970).
- (2).- Gero, A. .- J. Org. Chem.: 26, 3156, (1961).
- (3).- Schechter, H.; Collis, M. J.; Dessy, R.; Okuzumi, Y; Chen, A. .- J. Amer. Chem. Soc.: 84, 2905, (1962).
- (4).- Subramanian, L. R.; Hanack, M. .- Angew. Chem.: 84, 714, (1972).
- (5).- Moffet, R. B.; Weisblatt, D. I. .- J. Amer. Chem. - Soc.: 74, 2183, (1952).
- (6).- Vanderhaegue, H.; Katzenellenbogen, E. R.; Dobriner, K.; Gallagher, T. F. .- J. Amer. Chem. Soc.: 74, - 2811, (1952).
- (7).- Kirner, W. R.; Windus, W. .- Org. Synt. Coll.: vol. II, pág. 136.
- (8).- Caspi, E.; Cullen, E.; Grover, P. K. .- J. Chem. - Soc.: 212, (1963).
- (9).- Thomas, A. F.; Willhalm, B. .- Helv. Chem. Acta: 47, 475, (1964).
- (10).- Ryhage, R.; von Sydow, E. .- Acta Chem. Scand.: 17, 2025, (1963)
- (11).- Finch Jr., A. M. T.; Vaughan, W. R. .- J. Amer. - Chem. Soc.: 91, 1416, (1969).
- (12).- Reychler, A. .- Bull. Soc. Chim.: 19, 120, (1898).
- (13).- Kipping, F. A.; Pope, W. J. .- J. Chem. Soc.: 63, - 549, (1893).
- (14).- Kipping, F. A.; Pope, W. J. .- J. Chem. Soc.: 67, - 357, (1895).

- (15).- Libman, J.; Sprecher, M.; Mazur, Y. .- Tetrahedron: 25, 1679, (1969).
- (16).- Nametkin, S.; Briissoff, L. .- Liebigs Ann. Chem.: 459, 144, (1927).
Nametkin, S.; Kitschkin, A.; Kurssanoff, D. .- J. prakt. Chem.: 124, 144, (1930).
Nametkin, S.; Schawrigin, I. .- Ber. dtsh. chem. Ges.: 66, 511, (1933).
- (17).- Bernstein, D. .- Tetrahedron Lett.: 2281 (1967) y citas en ella.
- (18).- Bartlett, P. D.; Knox, L. H. .- J. Amer. Chem. Soc.: 61, 3184, (1939).
- (19).- Ogg, R. A. .- J. Amer. Chem. Soc.: 61, 1946, (1939).
- (20).- Fort Jr, R. C.; Schleyer, P. v. R. .- Advan. Alicycl. Chem.: 1, 300, (1966).
- (21).- Fort Jr., R. C. .-"Carbonium Ions". Edit.: Olah, G. A. y Schleyer, P. v. R. . Vol. IV, pág. 1783, J. - Wiley, New York, (1973).
- (22).- Wiberg, K. B.; Lowry, B. R. .- J. Amer. Chem. Soc.: 85, 3188, (1963).
- (23).- Sherrod, S. A.; Bergman, R. G.; Gleicher, G. J.; - Morris, D. G. .- J. Amer. Chem. Soc.: 94, 4615, - (1972).
- (24).- Su, T. M.; Sliwinski, W. F.; Schleyer, P. v. R. .- J. Amer. Chem. Soc.: 91, 5386, (1969).
- (25).- Schneider, H. J.; Schneider - Bemlöhrr, H; Hanack, M. .- Liebigs. Ann. Chem.: 722, 234, (1969).
- (26).- Buss, V.; Gleiter, R; Schleyer, P. v. R. .- J. - Amer. Chem. Soc.: 93, 3927, (1971).
- (27).- Grunwald, E.; Winstein, S. .- J. Amer. Chem. Soc.: 70, 846, (1948).
- (28).- Raber, D. J.; Bingham, R. C.; Harris, J. M.; Fri, J. L.; Scleyer, P. v. R. .- J. Amer. Chem. Soc.: 92, 5977, (1970).
Kevill, D. N.; Kolwick, K. C.; Weitt, F. L. .- J. Amer. Chem. Soc.: 92, ~~7300~~, (1970).
- (29).- Franklin, J. L.; Field, F. H. .- J. Chem. Phys.: 21, 550, (1953).
- (30).- "The PMO Theory of Organic Chemistry".- Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C., pág. 212, Plenum Press, New York, 1975.

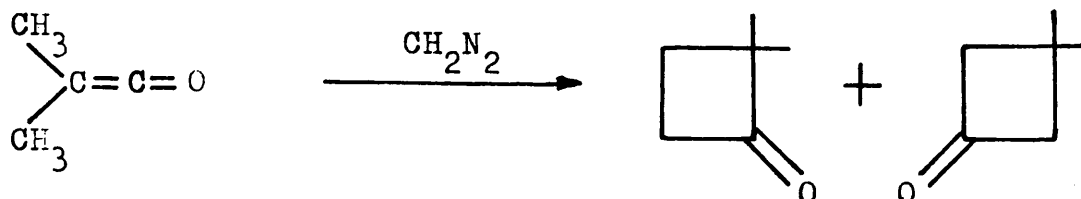
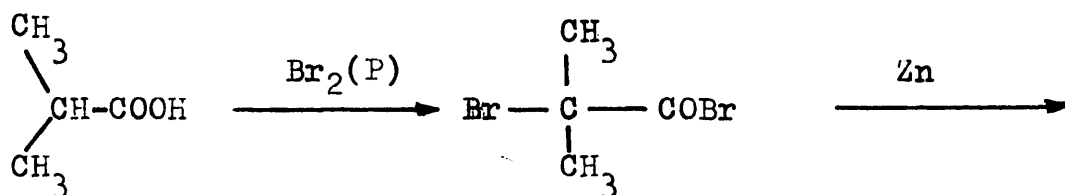
- (31).- Schleyer, P. v. R.; Nicholas, R. D. .- J. Amer. -
Chem. Soc.: 83, 182, (1961).
Fort Jr., R. C.; Schleyer, P. v. R. .- Advan Alicycl.
Chem.: 1, 283, (1966).
Fort Jr., R. C.; Schleyer, P. v. R. .- Chem. Rev.:
64, 277, (1966).
- (32).- Gleicher, G. J.; Schleyer, P. v. R. .- J. Amer. -
Chem. Soc.: 89, 582, (1967).
- (33).- Hammond, G. S. .- J. Amer Chem. Soc.: 77, 334, (1955).
- (34).- Altowa, C.; Sundaralingam, M .- J. Amer. Chem. -
Soc.: 92, 1995, (1970).
- (35).- Fry, J. L.; Lancelot, C. J.; Lam, L. K. M.; Harris,
J. M.; Bingham, R. C.; Raber, D. J.; Hall, R. E.;
Schleyer, P. v. R. .- J. Amer. Chem. Soc.: 92, 2538,
(1970).
Fry, J. L.; Harris, J. M.; Bingham, R. C.; Schleyer,
P. v. R. .- J. Amer. Chem. Soc.: 92, 2542, (1970).
Bingham, R. C.; Schleyer, P. v. R. .- J. Amer. Chem.
Soc.: 93, 5189, (1970).
- (36).- Slutsky, J.; Bingham, R. C.; Schleyer, P. v. R.;.-
Dickason, W. C.; Brown, H. C. .- J. Amer. Chem. -
Soc.: 96, 1969, (1974).
- (37).- Ree, B. R.; Martin, J. C. .- J. Amer. Chem. Soc.:
92, 1660, (1970).
- (38).- PMO.- Dewar, M. J. S.; Dougherty, R. C. .-"The PMO
Theory of Organic Chemistry", Plenum Press, New -
York, 1975.
- (39).- Csizmadia, I. G. .-"Theory and Practice of MO cal-
culations in Organic Molecules".- Elsevier, Amster-
dam, 1976.

PARTE EXPERIMENTAL.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

PREPARACION DE 2,2 Y 3,3-DIMETILCICLOBUTANONAS.-

Se ha realizado siguiendo el método de Conia y col.
(1), según el siguiente proceso:



Obtención del bromuro de α -bromoisobutirilo (2).-

A un matraz de 1 litro de tres bocas, en el que se ponen una mezcla de 250 g (2,85 moles) de ácido isobutírico y 35 g (1,13 moles) de fósforo rojo, se adapta en sus bocas un embudo de adición, un agitador mecánico y un refrigerante de reflujo, cuyo extremo se protege con un tubo de cloruro cálcico anhidro. Se añaden, gota a gota y con agitación, 880 g (5,5 moles) de bromo. Una vez concluida esta adición, la solución se calienta en un baño de silicona, a 100°C durante seis horas (la temperatura

debe subir lentamente, ya que, existe gran cantidad de bromo que aun no ha reaccionado, y que, de lo contrario, puede hervir violentamente). Al cabo de este período, se eliminan el ácido bromhídrico (producido en la reacción) y el bromo que no ha reaccionado, mediante presión reducida (30 mm de mercurio). A continuación, se decanta el líquido oscuro (bromuro de α -bromoisobutirilo bruto) de la pasta negra y viscosa de poliácidos de fósforo. El líquido se destila a presión reducida (100 mm de mercurio), utilizando para su fraccionamiento una columna corta de relleno, recogién dose la fracción que destila entre 91 y 98°C. El rendimiento que dan los autores es de 493 a 540 g, lo que equivale a un 75 a 83 %. Los rendimientos obtenidos por nosotros (esta reacción se ha repetido ocho veces) concuerdan con el que dan los autores.

El producto obtenido se ha comprobado por I.R., (1805, 1765, 1110, 940, 845 cm^{-1}), donde presenta claramente las bandas correspondientes al grupo carbonilo en un bromuro de ácido, así como la total ausencia de -OH asociado.

Preparación de dimetilcetena (2).-

Esta reacción se realiza en un aparato que consiste en un matraz de 500 ml de tres bocas, con tubo de entrada de nitrógeno, embudo de adición (con igualador de presión para poder ser utilizado a vacío) y una cabeza de destilación Claisen que conduce a una trampa sumergida dentro de un vaso Dewar que contiene acetona saturada de nieve car-

bónica. Dicha trampa posee llaves a ambos lados. El extremo libre de la trampa se conecta al sistema de vacío (generalmente una trompa de agua con una válvula de aguja, reguladora de la presión).

Se colocan en el matraz 40 g (0,61 at. g.) de cinc en virutas y 300 ml de acetato de etilo seco. Se hace un barrido de todo el sistema con nitrógeno puro (libre de oxígeno y humedad). A continuación se hace un vacío parcial (la presión dentro del aparato debe ser de 300 mm de mercurio), manteniendo la corriente de nitrógeno. Se calienta el contenido del matraz hasta destilación incipiente del acetato de etilo, y se añaden 111 g (0,48 moles) de bromuro de α -bromoisobutirilo, gota a gota, de forma que el acetato de etilo hierva suavemente. La dimetilcetena destila con el acetato de etilo, obteniéndose en solución del 9 - 10 % en el citado ester, con un rendimiento aproximado del 50 % (p. de e. de la dimetilcetena: 34°C a presión atmosférica).

En las últimas preparaciones que hemos realizado de este producto, hemos colocado una segunda trampa sumergida en aire líquido (a continuación de la sumergida en nieve carbónica/acetona) donde, en alguna ocasión, se han recogido pequeñas cantidades de dimetilcetena.

Obtención de diazometano (3).-

En un matraz de dos bocas de 1 litro, provisto de agitador magnético y refrigerante de reflujo, se pone una

mezcla de 400 ml de éter dietílico y 120 ml de potasa al 50 %, añadiéndose, poco a poco y con fuerte agitación, 40 g de N-nitrosometilurea (obtenida como se explica más adelante). El matraz se mantiene sumergido en un baño de hielo y sal. Una vez terminada la adición, se deja agitando durante treinta minutos, al cabo de los cuales se decanta la solución etérea de diazometano, que se seca con potasa en lentejas. En dicha solución etérea hay unos 10 g de diazometano.

Tanto en la preparación como en la manipulación de este compuesto, se debe trabajar a baja temperatura, procurando que tenga el menor contacto posible con rebabas o bordes cortantes de vidrio para evitar el riesgo de explosión. Así mismo, se debe procurar no respirar sus vapores altamente tóxicos.

La N-nitrosometilurea se prepara (4) en un matraz de fondo redondo de 1 litro, donde se pone una disolución de 85 g de hidrocloreuro de metilamina y 255 g de urea en 380 ml de agua. Se hierve suavemente a reflujo durante 2 horas y quince minutos y luego enérgicamente durante quince minutos más. Se enfría la disolución a temperatura ambiente y se disuelven en ella 95 g de nitrito sódico del 95 %, enfriándose a 0°C. Esta disolución se vierte sobre una mezcla de 510 g de hielo y 85 ml de ácido sulfúrico concentrado, en un vaso de tres litros sumergido en una mezcla frigorífica de hielo y sal. El vertido debe ser lento y acompañado de agitación que facilite la salida de los vapores nitrosos. La temperatura no debe subir de 0°C. La N-nitrosometilurea sube a la superficie en forma de

precipitado espumoso. Se filtra a la trompa en un kitasato provisto de buchner, y se lava con agua de hielo. Los cristales se secan en un desecador de vacío. Se obtienen unos 65 g.

Obtención de 2,2- y 3,3-dimetilciclobutanonas (1).-

A la solución de dimetilcetena en acetato de etilo recién obtenida, refrigerada a -50°C por una mezcla de nieve carbónica y acetona, se añade lentamente, hasta que la solución quede amarilla de forma permanente, una solución de diazometano en éter.

El éter y el acetato de etilo se eliminan en un rotavapor (el último sólo parcialmente, ya que no debe calentarse el matraz del evaporador rotatorio para evitar pérdidas de dimetilciclobutanonas, bastante volátiles). La fracción residual se destila con una columna guarnecida, rellena con anillos Raschig, recogiendo la fracción que destila entre 100 y 130°C .

En esta reacción pueden surgir dudas sobre cuándo se produce el punto final, ya que la solución de dimetilcetena suele ser amarillenta. Un método para saber si hay diazometano en exceso consiste en sacar dos pequeñas muestras, añadiendo a una agua y a la otra metanol. Si la primera muestra no se decolora y la segunda sí, el color amarillo es debido al exceso de diazometano (el diazometano reacciona con el metanol pero no lo hace con el agua), en caso contrario, el color se deberá a la dimetilcetena, de

biendo continuarse la adición de diazometano.

Las dimetilciclobutanonas se obtienen en una proporción aproximada de 25 % de 2,2- y 75 % de 3,3- (Conia y col. dan el 36 % y el 64 % respectivamente).

El rendimiento total del proceso: ácido isobutírico
→ dimetilciclobutanonas, suele ser del 20 al 35 %.

Separación de las dimetilciclobutanonas.-

La proximidad de los puntos de ebullición de estas cetonas (117°C la 2,2- y 121°C la 3,3-) hace imposible la separación por destilación.

La separación a través de derivados presenta inconvenientes. Así, los primeros autores (5) que describen la reacción entre dimetilcetena y diazometano, sólo aprecian la formación de la 3,3-dimetilciclobutanona, que aíslan a través de su semicarbazona, pasándoles totalmente inadvertida la existencia de la otra cetona isómera. Por nuestra parte hemos probado la formación de oximas (6), pero éstas se producen con muy bajo rendimiento, lo cual nos impidió separarlas; y de fenilhidrazonas (7) y osazonas (7), obteniéndose en este último caso, unos productos que cambian con el pH (color rojo vino a pH alcalino, y amarillo rojizo a pH ácido), sin obtener resultados positivos en su separación.

En cuanto a experiencias cromatográficas, resulta-

ron negativas las cromatografías en placa fina sobre distintas fases fijas (sílices y alúminas de distinta acidez y grado de activación), empleando como fases móviles una amplia gama de disolventes de muy distinta polaridad. En cuanto a la cromatografía de gases, si su finalidad es analítica, se obtienen buenos resultados con columnas relativamente cortas (2 m), con fases polares (BDS, Carbowax 20 M, Adipato de dietilenglicol, etc.). Al pasar a escala preparativa, es necesario recurrir a una longitud mayor de columna (5 m). Se han probado con éxito para este fin, en lugar de la fase recomendada por Conia y col, Ucon Polar (Polialquilenglicol soluble en agua de 50 seg. Saybolt de viscosidad), otras como Carbowax 20 M (Poli-etilenglicol de peso molecular medio 20.000), Reoplex 400 (Adipato de polipropilenglicol), Ucon LB-550-X (Polipropilenglicol insoluble en agua de 550 seg. Saybolt de viscosidad, aditivado con inhibidor de oxidación). El cromatógrafo utilizado ha sido un Perkin-Elmer F-21, y las condiciones para cada una de las columnas:

Columna Carbowax 20 M:

Carbowax 20 M (20 %) sobre Chromosorb A - AW/DMCS (35/60) (80 %). Dimensiones: 5 x 3' x 3/8". (Acero inox.).

Temperatura columna: 100°C, Temperatura inyector, líneas y F.I.D.: 160°C. Presión del portador (N₂): 1,1 Kg/cm². Caudal de portador: 150 ml/min.

Columna Reoplex 400:

Reoplex 400 (20 %) sobre Chromosorb P - AW/DMCS (60/80)

(80 %). Dimensiones: 5 m x 1/4". (Cobre).

Temperatura columna: 120°C, Temperatura inyector, líneas y F.I.D.: 160°C. Presión del portador (N_2): 1,4 Kg/cm².

Caudal de portador: 80 ml/min.

Columna Ucon LB-550-X:

Ucon LB-550-X (20 %) sobre Chromosorb P - AW/DMCS (60/80)

(80 %). Dimensiones: 5 m x 1/4". (Cobre).

Temperatura columna: 130°C, Temperatura inyector, líneas y F.I.D.: 160°C. Presión del portador (N_2): 1,4 Kg/cm².

Caudal de portador: 60 ml/min.

PREPARACION DEL ANHIDRIDO TRIFLUORMETANOSULFONICO (8).-

En un matraz de 500 ml de tres bocas, provisto de agitador mecánico de paletas y cabeza de destilación, se introducen 34 g (0,225 moles) de ácido trifluórmétanosulfónico. En diez porciones, manteniendo el matraz frío en baño de hielo, y con fuerte agitación, se agregan 22,5 g (0,16 moles) de pentóxido de fósforo. Una vez concluida esta adición, se retira el baño de hielo y se calienta la mezcla lentamente hasta 110°C, en baño de silicona. Mientras sube la temperatura, la masa de reacción llega a ser tan viscosa que no se puede agitar. El anhídrido bruto destila después de una primera fracción rica en óxidos de azufre a 80 - 83°C, recogién dose en un matraz enfriado con baño de hielo. Cuando cesa de destilar, se cambia el matraz por un colector que se enfría sumergiéndolo en un vaso Dewar que contenga acetona y nieve carbónica ($\sim -70^\circ\text{C}$), y se hace un ligero vacío, con lo que acaba de destilar todo el anhídrido. Se recogen unos 20 - 25 g (63 a 79 % del teórico). El anhídrido bruto se redestila con 5 g de pentóxido de fósforo, obteniéndose unos 18 - 20 g (alrededor del 60 %) (p. de ebullición del anhídrido: 81°C, p. de ebullición del ácido: 164°C).

El anhídrido obtenido conviene redestilarlo cada vez que se vaya a emplear en la síntesis de triflatos, ya que tiene gran afinidad por la humedad (produciéndose el ácido), y se descompone con cierta facilidad (la descomposición parcial se nota porque toma un color que puede

ir desde el amarillo hasta el rojizo, y porque al abrir el frasco o matraz que lo contiene aparecen humos y olor a óxidos de azufre).

REACCION DEL ANHIDRIDO TRIFLUORMETANOSULFONICO CON LA 3,3
DIMETILCICLOBUTANONA.-

Se ha realizado según el método general de obtención de triflatos [(9), método 2].

En un matraz de 100 ml de dos bocas, provisto de agitador mecánico y embudo de adición, enfriado a -70°C (acetona saturada de nieve carbónica), se pone una disolución de 1,5 g de 3,3-dimetilciclobutanona (0,015 moles) en 15 ml de cloruro de metileno seco, y 2 g de carbonato sódico anhidro. Se añade una disolución de 4,2 g (0,015 moles) de anhídrido trifluórometanosulfónico en 15 ml de cloruro de metileno, se deja estar, agitando, hasta que alcance la temperatura ambiente, lo que se consigue en unas 36 horas.

El curso de la reacción se sigue por cromatografía de gases [2 m x 1/8", acero inox., Polifeniléter OS-124 (cinco anillos) (5 %) sobre Chromosorb G-AW/DMCS (80/100) (95 %), t^{a} . columna: 80°C , 45 ml/min de portador (nitrógeno)]. Las muestras se obtienen lavando con agua, dos veces con solución saturada de bicarbonato sódico y otra vez con agua.

En una ocasión se utilizó un anhídrido ligeramente fumante (no recientemente destilado), se obtuvo con gran rendimiento (alrededor del 85 %) un producto que, separa-

do por cromatografía de gases y analizado por espectroscopia infrarroja (ver Parte Espectroscópica) resultó ser óxido de mesitilo, formado por ataque electrófilo del protón (ver Parte Teórica).

En otras ocasiones, cuando se trabaja con anhídrido trifluóormetanosulfónico muy puro, no se produce reacción, ni siquiera dejándolo durante toda una semana a temperatura ambiente.

PREPARACION DE LOS TRIFLATOS DE CANFENILO-1 Y CANFENILO-4.-

Reacción del alcanfor con el anhídrido trifluórmétanosulfónico, empleando carbonato sódico como base.-

Se ha realizado esta reacción de acuerdo con el método general de obtención de triflatos [(9), método 2], utilizando como base carbonato sódico anhidro en fase heterogénea.

En un matraz de 100 ml de dos bocas, provisto de agitador mecánico y embudo de adición, enfriado a -65°C , se pone una disolución de 4,56 g de alcanfor (0,030 moles) en 35 ml de cloruro de metileno seco y 3,18 g de carbonato sódico anhidro. Se añade poco a poco y con agitación, una disolución de 8,46 g (0,030 moles) de anhídrido trifluórmétanosulfónico en 30 ml de cloruro de metileno seco. A las 16 horas alcanza la temperatura de -4°C , y tiene un ligero color anaranjado. La temperatura ambiente se alcanza a las 20 horas. La reacción se sigue por cromatografía de gases [3 m x 1/4", cobre, Carbowax 20 M (15 %) sobre Chromosorb P-AW/DMCS (60/80) (85 %); temperatura de la columna: 150°C , 45 ml/min de portador (nitrógeno), o bien, 2 m x 1/8", acero inox., Adipato de dietilenglicol (10 %) sobre Chromorb W-AW/DMCS (80/100) (90 %); temperatura de la columna: 150°C , 45 ml/min de portador (nitrógeno)], observándose que al cabo de 48 horas no aumenta más el rendimiento de los productos. En

este momento se da por terminada la reacción, se pasa el contenido del matraz a un embudo de decantación, se lava el matraz con dos porciones de unos 20 ml de cloruro de metileno, añadiendo estos lavados al embudo. Se lava dos veces con agua, dos veces con solución saturada de bicarbonato sódico y otras dos veces con agua, se seca con carbonato sódico anhidro, se filtra y se elimina el disolvente en un evaporador rotatorio. Se destila la mezcla a vacío (50 - 60°C a 0,05 mm de Hg) obteniéndose un rendimiento en triflatos del 80 %. La composición de éstos es: 33 % de triflato de canfenilo-1 (I) y 67 % de triflato de canfenilo-4 (II).

Posteriormente se estudió la reacción a distintas temperaturas por cromatografía de gases. Se observó que en el rango de temperaturas 0 - 20°C, la mayor parte del alcanfor reacciona a las primeras dos o tres horas; el rendimiento máximo se alcanza a las 24 horas. Por otro lado, la relación II/I aumenta con el tiempo. La tabla I recoge las concentraciones de los distintos productos de la reacción del alcanfor con el anhídrido trifluórometano-sulfónico a 0°C, seguida por cromatografía de gases, empleando m-xileno como patrón interno.

Un factor a tener en cuenta en esta reacción es la pureza del anhídrido trifluórometanosulfónico. Si éste no está destilado recientemente, se obtienen rendimientos más bajos, así como una menor relación II/I, llegándose a alcanzar un rendimiento menor en II que en I.

T A B L A I

tiempo (horas)	<u>Alcanfor</u> m-xileno	% Alcanfor	<u>I</u> xileno	<u>II</u> xileno	II/I
0	1,434	100	0	0	-
1 y 1/2	0,490	34	0,746	0,268	0,359
3	0,443	31	0,656	0,455	0,694
24	0,281	19,5	0,351	0,685	1,955

A partir de las 24 horas las relaciones I/xileno y II/xileno van disminuyendo, debido, probablemente, a la formación de polímeros.

Reacción del alcanfor con anhídrido trifluórometanosulfónico en presencia de trietilamina.-

Se realiza de forma similar a la reacción anterior con excepción de la base, que en esta ocasión es trietilamina en lugar de carbonato sódico en fase heterogénea. La trietilamina se añade en una concentración de 3,03 g (0,030 moles) para las mismas cantidades de alcanfor y anhídrido que en el caso anterior; también el disolvente se mantiene en el mismo volumen. La temperatura de adición es de -8°C. Durante la adición se desprenden humos blancos y toma rápidamente color negro. Se deja estar durante 8 días a temperatura ambiente. El rendimiento en

triflatos es solamente del 30 %, y la proporción de éstos es: 80 % de I y 20 % de II.

Reacción del alcanfor con el anhídrido trifluórometanosulfónico sin base.-

Sobre una solución de 3,04 g (0,020 moles) de alcanfor en 20 ml de cloruro de metileno, se adicionan, lentamente y con agitación, 5 ml de anhídrido trifluórometano-sulfónico a temperatura ambiente. La reacción se deja estar tres días. En esta reacción sólo se obtienen trazas de los triflatos I y II, obteniéndose, en cambio, gran cantidad de polímeros.

Separación de la mezcla de alcanfor, triflato de canfenilo-1 y triflato de canfenilo-4.-

La separación por destilación no es posible, ya que el alcanfor y los dos triflatos destilan juntos; tampoco las cromatografías de columna o de placa fina dan buenos resultados (lo máximo que hemos logrado ha sido separar el alcanfor de los dos triflatos que permanecen juntos). La única técnica que resultó útil fue la cromatografía en fase gaseosa. Se probaron varias fases con resultado negativo (Reoplex, BDS, Polifeniléter OS-124, Apiezon M, Silicona SE-30) encontrándose únicamente dos fases que resultan útiles: Carbowax 20 M y Adipato de dietilenglicol.

Las condiciones en que se llevó a cabo la separa-

ción son las siguientes:

Cromatógrafo preparativo Perkin-Elmer F-21, con columnas de Carbowax 20 M [20 % sobre 80 % de Chromosorb A-AW/DMCS (35/60); dimensiones: 5 x 3' x 3/8". Temperatura de la columna: 170°C, temperaturas inyector, líneas y F.I.D.: 230°C. Presión del portador (N_2): 1,6 Kg/cm². También se utilizó como soporte de esta fase Chromosorb P-AW/DMCS (60/80) en la misma proporción que el A y con las mismas condiciones de temperatura y presión] y Adipato de dietilenglicol [20 % sobre 80 % de Chromosorb P-AW/DMCS (60/80); dimensiones: 5 x 3' x 3/8". Temperaturas de la columna, inyector, líneas y F.I.D. iguales que en el caso anterior. Presión del nitrógeno: 1,8 Kg/cm²]. Las columnas se estropean con cierta frecuencia por lo que hay que reponerlas a menudo. Se obtienen mejores resultados con el Chromosorb A (35/60) que con el Chromosorb P (60/80). La separación es muy similar en Carbowax 20 M y en Adipato de dietilenglicol.

Debido a la gran longitud de columna, el tiempo de retención es muy elevado (unas dos horas) lo que hace muy tediosa la separación, más si se tiene en cuenta que por encima de 60 μ l de inyección las columnas se saturan de producto y ambos triflatos aparecen como un solo pico. Por otro lado, cómo, incluso por debajo de 60 μ l de inyección, la separación no es perfecta, no conviene utilizar la posibilidad de recolección automática del cromatógrafo, ya que se desperdiciaría mucho producto. Con todo esto, es fácil comprender que para obtener unos pocos gra

mos de triflato son necesarios varios meses de separación cromatográfica.

Poder rotatorio de los triflatos I y II.-

Los triflatos I y II ópticamente activos se prepararon adicionando a 4,56 g (0,030 moles) de D-alcanfor ($[\alpha]_D^{18} = +44^\circ$) en 35 ml de cloruro de metileno y 3,18 g de carbonato sódico, 8,46 g (0,030 moles) de anhídrido disuelto en 35 ml de cloruro de metileno. La reacción se lleva a cabo a 0°C, siguiendo su curso por cromatografía de gases, interrumpiendo la reacción cuando ha reaccionado el 75 % del alcanfor. Los triflatos obtenidos y el alcanfor se separan por cromatografía de gases preparativa.

El poder rotatorio se midió en un polarímetro Perkin-Elmer 303. Los valores de $[\alpha]_\lambda^T$ se obtienen a partir de la lectura del aparato según la siguiente expresión:

$$[\alpha]_\lambda^T = \frac{\alpha_\lambda^T \times 100}{l \times c}$$

donde l es la longitud de la célula de medida en dm,
 c es la concentración en g/100ml y
 α_λ^T es la lectura del aparato.

Los valores obtenidos han sido los siguientes:

Alcanfor antes de ser sometido a la reacción.-

Disolvente: EtOH absoluto
 Concentración: 1,17 g/100 ml
 Temperatura: 18°C
 Longitud de la célula: 1 dm

	λ (nm)	α_{λ}^{18}	$[\alpha]_{\lambda}^{18}$	
línea del Na	589	0,514	+44,0	$[\alpha]_D^{18}$
líneas del Hg	578	0,526	+45,0	
	546	0,628	+53,8	
	436	1,438	+123,0	

Alcanfor recuperado de la reacción.-

Disolvente: EtOH absoluto
 Concentración: 0,708 g/100 ml
 Temperatura: 18°C
 Longitud de la célula: 1 dm

	λ (nm)	α_{λ}^{18}	$[\alpha]_{\lambda}^{18}$	
línea del Na	589	0,308	+43,6	$[\alpha]_D^{18}$
líneas del Hg	578	0,322	+45,4	
	546	0,380	+53,6	
	436	0,850	+120,0	

Los poderes rotatorios del alcanfor antes y después de la reacción son prácticamente iguales

Triflato I obtenido en la reacción.-

Disolvente: EtOH absoluto
 Concentración: 2,45 g/100 ml
 Temperatura: 18°C
 Longitud de la célula: 1 dm

	λ (nm)	α_{λ}^{18}	$[\alpha]_{\lambda}^{18}$	
línea del Na	589	99,656 (-0,344)	-14,0	$[\alpha]_D^{18}$
líneas	578	99,650 (-0,350)	-14,2	
del	546	99,605 (-0,395)	-16,1	
Hg	436	99,385 (-0,615)	-25,1	

Concentración: 1,22 g/100 ml
 El resto de las condiciones iguales.

	λ (nm)	α_{λ}^{18}	$[\alpha]_{\lambda}^{18}$	
línea del Na	589	99,830 (-0,170)	-13,9	$[\alpha]_D^{18}$
líneas	578	99,824 (-0,176)	-14,4	
del	546	99,802 (-0,198)	-16,2	
Hg	436	99,692 (-0,308)	-25,2	

Triflato II obtenido en la reacción.-

Disolvente: EtOH absoluto
 Concentración: 1,55 g/100 ml
 Temperatura: 18°C
 Longitud de la célula: 1 dm

	<u>λ(nm)</u>	<u>α_{λ}^{18}</u>	<u>$[\alpha]_{\lambda}^{18}$</u>	
línea del Na	589	99,894 (-0,106)	-6,8	$[\alpha]_D^{18}$
líneas	578	99,886 (-0,114)	-7,4	
del	546	99,870 (-0,130)	-8,4	
Hg	436	99,764 (-0,236)	-15,2	

Concentración: 0,77 g/100 ml
 El resto de las condiciones iguales.

	<u>λ(nm)</u>	<u>α_{λ}^{18}</u>	<u>$[\alpha]_{\lambda}^{18}$</u>	
línea del Na	589	99,948 (-0,052)	-6,8	$[\alpha]_D^{18}$
líneas	578	99,940 (-0,060)	-7,8	
del	546	99,930 (-0,070)	-9,0	
Hg	436	99,878 (-0,122)	-15,8	

Se han realizado dos medidas de cada uno de los triflatos a distinta concentración, ya que con una sola medida se puede incurrir en error, dando:

$$[\alpha]_{\text{erróneo}} = [\alpha] \pm n \times 180$$

Así pues, en resumen, tenemos:

$$\text{Triflato I: } [\alpha]_{\text{D}}^{18} = -14^{\circ}$$

$$\text{Triflato II: } [\alpha]_{\text{D}}^{18} = -6,8^{\circ}$$

REACCION DE HIDROGENACION CATALITICA DE LOS TRIPLATOS I Y II (10).-

Una mezcla de 1 g de cada uno de los triflatos I y II se disuelve en 140 ml de etanol del 96 %. Se pasa la disolución a un matraz de dos bocas, unido por una de ellas a una botella de hidrógeno, con salida a la atmósfera por la otra. Se colocan cuentaburbujas tanto a la entrada como a la salida. La entrada de hidrógeno acaba en una varilla que queda ligeramente por debajo de la superficie del líquido. Se añade Ni Raney W-2 (preparado como se indica más adelante) y se hace burbujear hidrógeno a temperatura ambiente y agitando la mezcla mediante un agitador magnético.

Al comienzo de la reacción se nota un pequeño aumento de la temperatura de la mezcla. El curso de la reacción se sigue por cromatografía de gases (Adipato de dietilenglicol 150°C y Goma de Silicona SE-30 120°C). Al cabo de tres horas desaparece todo el triflato II, apreciándose dos nuevos picos que, analizados por espectrometría de masas (ver Parte Espectroscópica), resultaron ser canfeno y una mezcla de exo y endo-isocanfano. La proporción de la mezcla es aproximadamente de 85 % de canfeno y 15 % de isocanfano.

Como el triflato I no ha reaccionado en absoluto, se filtra la mezcla sobre Celita (para eliminar el azufre formado), se añade un nuevo exceso de Ni Raney y se lleva al aparato de Parr, manteniendo la presión de hidrógeno a 43 psi (3 Kg/cm^2). El curso de la reacción se continúa

siguiendo por cromatografía de gases, observándose la formación lenta de un nuevo compuesto que, analizado por espectrometría de masas (ver Parte Espectroscópica), resultó ser el producto de hidrogenación del doble enlace (triflato de isocanfaniolo-1) (rendimiento: 50 %, al cabo de una semana).

Para comprobar la falta de hidrogenolisis en el triflato I (que conduciría a los mismos productos que el triflato II) se repitió la hidrogenación del triflato I puro, partiendo de 0,2 g de producto. Como en el caso anterior, la reacción se siguió por cromatografía de gases, observándose que no se formaba ningún producto de hidrogenolisis (canfeno o isocanfano) y sólo, como anteriormente, se obtenía lentamente triflato de isocanfaniolo-1.

Preparación del Ni Raney tipo W-2 (11).-

El Ni Raney W-2 utilizado se preparó añadiendo pequeñas porciones de aleación Ni-Al (50 %) sobre una solución de 127 g de NaOH en 500 ml de agua destilada contenida en un matraz de dos litros equipado con agitador y enfriado con baño de hielo a 10°C. Se añaden en total 100 g de aleación, de forma que la temperatura no alcance los 25°C. Cuando toda la aleación se ha añadido (lo que requiere aproximadamente una hora) se cesa la agitación, se quita el baño de hielo y se deja a temperatura ambiente. Cuando el desprendimiento de hidrógeno se hace lento, se coloca en un baño de vapor, manteniéndolo en él hasta que el hidrógeno se vuelve a desprender lentamente (unas ocho

o diez horas). Al comienzo de este período, hay que tener cuidado de no calentar demasiado rápidamente para evitar la formación de espumas. El volumen se mantiene constante añadiendo agua destilada cuando sea necesario. Finalizada la calefacción, se decanta la solución, se añade agua destilada hasta el volumen original, se agita, se deja reposar y se decanta otra vez. Se pasa el Ni a un matraz de un litro con agua destilada y se vuelve a decantar. Se añade una solución de 17 g de NaOH en 170 ml de agua destilada, se agita y se vuelve a decantar. Se lava hasta que las aguas de lavado tengan pH neutro (30 a 40 lavados). Después tres veces con etanol del 95 %, y después, tres veces más con etanol absoluto.

SOLVOLISIS DE LOS TRIFLATOS.-

Solvólisis en etanol/agua.-

Se lleva a cabo en ampollas cerradas de unos 10 ml de capacidad. En cada ampolla se pone:

0,22 g de triflato, equivalente a 0,8 milimoles

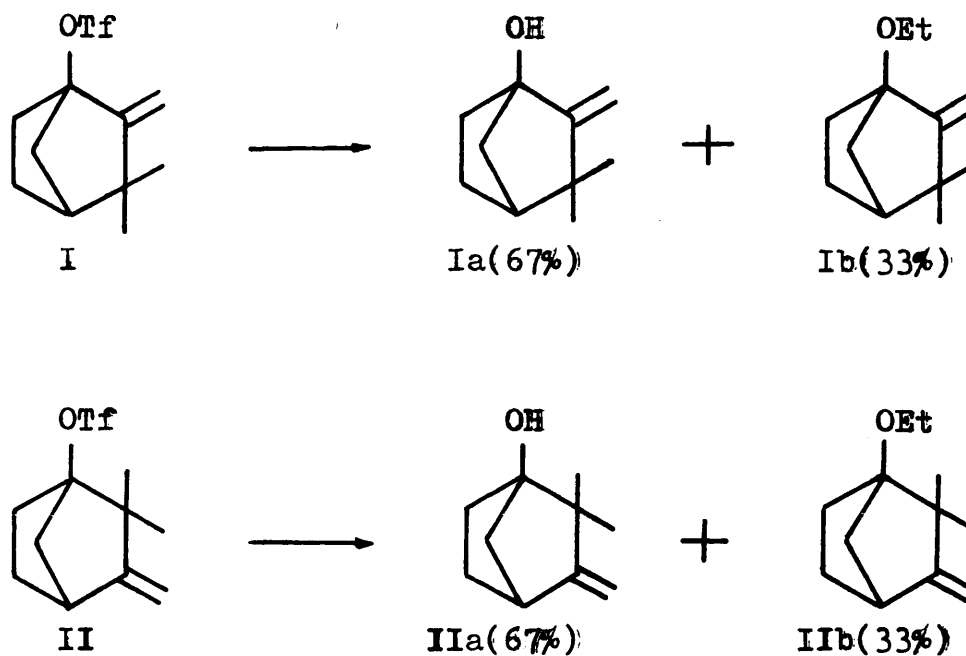
0,16 g de trietilamina " 1,6 "

8 ml de etanol del 70 %

La concentración de triflato es, pues, 0,1 mol/l y la relación trietilamina/triflato es 2/1 (en moles).

Las ampollas se tienen en un baño de silicona termostatzado a 130°C durante una semana, al cabo de la cuál, se abren las ampollas y se pasa el líquido (que debe tener pH ligeramente alcalino o neutro) a un embudo de decantación, donde se lava el producto con agua y se extrae con éter. La fase etérea se vuelve a lavar un par de veces con agua y, una vez separada, se seca con carbonato sódico anhidro. Una vez seca, se elimina parcialmente el éter en evaporador rotatorio y se analiza por cromatografía de gases [2 m x 1/8", Adipato de dietilén glicol (10 %) sobre Chromosorb W-AW/DMCS (80/100) (90 %), 150°C, 45 ml/min de portador, o bien, 2 m x 1/8" UCC-W-982 (metilvinilsiliconas) (10 %) sobre Chromosorb W - AW/DMCS (80/100) (90 %), 120°C, 40 ml/min de nitrógeno], observándose, en cada caso, la formación de dos únicos pro-

ductos en proporción 2:1, que, analizados por espectrometría de masas (ver Parte Espectroscópica), resultan ser los correspondientes alcoholes y éteres etílicos.



Estas estructuras fueron confirmadas una vez aislados los productos. La separación se llevó a cabo por cromatografía de gases preparativa [3 x 3' x 3/8", Carbowax 20 M (20 %) sobre Chromosorb P-AW/DMCS (60/80) (80%), a 150°C].

En alguna ocasión se sustituyó la trietilamina por piridina, sin que ello alterase los resultados de la solvolisis. Sin embargo, si la cantidad de base es pequeña, sea cuál sea la amina empleada como tal, se alcanza un pH ligeramente ácido, obteniéndose únicamente alcanfor y polímeros.

Las medidas cinéticas se realizaron en etanol acuo-

so del 50 % y del 60 %, tamponando con trietilamina, siguiendo la técnica basada en la variación de conductividad (12), obteniéndose los resultados que se recogen en la Parte Teórica.

Solvólisis en 2,2,2-trifluoretanol.-

Se ha realizado únicamente en el caso del triflato I, en ampolla cerrada, con las siguientes concentraciones:

0,112 g de I	equivalente a	0,4 milimoles
0,101 g de Et ₃ N	"	1,0 "
4 ml de CF ₃ CH ₂ OH		

La concentración de triflato se mantiene igual que en el caso de la solvolisis en etanol acuoso (0,1 mol/l) y la relación molar trietilamina/triflato es algo mayor: 2,5:1.

La ampolla se mantiene a 147°C durante una semana, al finalizar ésta, se abre la ampolla y se trata de igual forma que en el caso de la solvolisis en etanol acuoso. El análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas (ver Parte Espectroscópica) arroja como único producto formado, de forma cuantitativa, el correspondiente éter trifluoretílico.

REACCION DEL 1-ETOXICANFENILO (Ib) CON ACIDO SULFURICO.-

En un matraz de 50 ml, con agitador magnético, se ponen:

0,5 g de éter Ib

0,75 ml de etanol del 95 %

0,25 ml de ácido sulfúrico de D = 1,64

Se deja agitando durante 24 horas, al cabo de las cuales, se pasa el líquido a un embudo de decantación, donde se extrae con éter etílico y se lava con agua, dos veces con solución saturada de bicarbonato sódico y otra vez con agua. Se seca con carbonato sódico anhidro y se separan los productos formados por cromatografía de gases preparativa [2 x 3' x 3/8", Carbowax 20 M (20 %) sobre Chromosorb P - AW/DMCS (60/80) (80 %), 170°C, presión del portador (N₂): 1 Kg/cm²], obteniéndose un 60 % de alcanfor y un 40 % de éter Ib sin reaccionar, identificados por comparación de los espectros infrarrojos con los de los productos puros.

REACCION DEL 1 - CANFENILOL (Ia) CON CLORURO DE TIONILO
(13).-

En un matraz de 100 ml de tres bocas se mezclan 2 g del alcohol Ia (13,2 milimoles) y 10 ml de cloroformo seco. Se coloca el matraz en un baño de vapor y se le provee de un embudo de llave, de un agitador mecánico y de un refrigerante de reflujo. La salida superior del refrigerante se empalma con un dispositivo para absorber los vapores de cloruro de hidrógeno y dióxido de azufre. Se añade una disolución de 1,57 g (13,2 milimoles) de cloruro de tionilo recién destilado en 10 ml de cloroformo seco mediante el embudo de adición en el transcurso de unas dos horas. La mezcla de reacción se agita vigorosamente durante esta adición y durante las cuatro horas siguientes. El análisis cromatográfico (Adipato de dietilén glicol, 180°C) muestra que el único producto formado es alcanfor.

B i b l i o g r a f í a

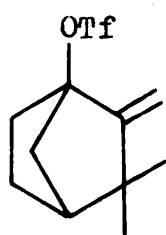
- (1).- Conia, J. M.; Salaun, J. .- Bull. Soc. Chim. Fr.: 1961, (1964).
- (2).- Smith y Norton.- Org. Synth. Coll.: 33, 29, (1953).
- (3).- Ardent.- Org. Synth. Coll.: 15, 4, (1935).
- (4).- Ardent, Loewe y Aran.- Ber.: 73, 606, (1940).
- (5).- Owen, M. D.; Ramage, G. R.; Simonsen, J. L. .- J. Chem. Soc.: 1214, (1938).
- (6).- McElvain, S. M. .- "La caracterización de los compuestos orgánicos" pág. 193 y sig., Aguilar, Madrid, 1968.
- (7).- Openshaw, S. T. .- "Manual de Laboratorio de análisis orgánico cualitativo", pág. 66 y sig., Alhambra, Madrid, 1963.
- (8).- Burdon, J.; Farazmand, I.; Stacey, H.; Tatlow, J. C. .- J. Chem. Soc.: 2574, (1957).
- (9).- Dueber, T. E.; Stang, P. J.; Pfeifer, W. D.; Summerville, R. H.; Hummel, K.; Bocher, S.; Hanack, M. .- Angew. Chem. Internat. Edit.: 9, 521, (1970).
- (10).- Caspi, Cullen, Grover.- J. Chem. Soc.: 212, (1963).
- (11).- Org. Synth. Coll.: 21, 15, (1945).
- (12).- Schneider, H. J.; Schneider-Bemlöhner, H.; Hanack, M. .- Liebigs. Ann. Chem.: 722, 234, (1969).
- (13).- Kirner, W. R.; Windus, W.: Org. Synth. Coll.: vol. II, pág. 136.

PARTE ESPECTROSCOPICA.

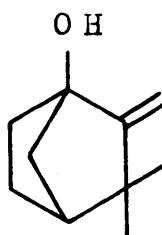
P A R T E E S P E C T R O S C O P I C A

Espectroscopia Infrarroja.-

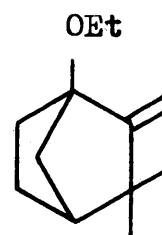
Se han realizado espectros infrarrojos de los siguientes productos:



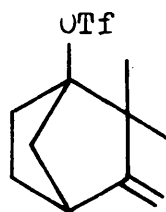
I



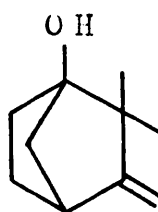
Ia



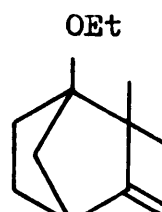
Ib



II



IIa



IIb

Los espectros infrarrojos de I, II, Ia y Ib han sido obtenidos en un espectrofotómetro Perkin Elmer 257, mientras que los espectros de IIa y IIb se han registrado en un Pye-Unicam SP-1000. Todos ellos se han obtenido mediante disolución de las muestras en tetracloruro de carbono, con compensación de las bandas del disolvente, en células de NaCl de 0,1 mm. de camino óptico.

Estos espectros nos han servido, junto con los de R.M.N. y masas, para elucidar las estructuras de estos productos, corroboradas por vía química tal como se des-

cribe en las Partes Teórica y Experimental. En el caso de Ia, que se encuentra descrito en la bibliografía (1A), existe coincidencia entre nuestros resultados y los publicados.

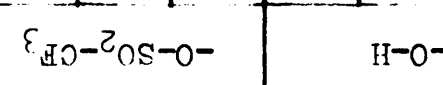
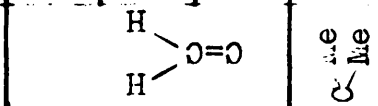


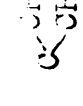
Las bandas asignadas, que nos han sido útiles en la elucidación estructural, se recogen en la tabla I. De ella se sacan las siguientes conclusiones:

- 1º).- Los productos I y II poseen el agrupamiento $-\text{OSO}_2\text{CF}_3$. De sus productos de solvolisis, Ia y IIa son alcoholes, mientras que Ib y IIb son éteres etílicos.
- 2º).- Los alcoholes Ia y IIa son, por sus frecuencias de tensión del enlace C-O, muy probablemente terciarios.
- 3º).- Todos estos compuestos poseen un doble enlace terminal (grupo vinilideno).
- 4º).- También es característica común a todos los productos estudiados, la existencia de un agrupamiento gem-dimetilo.

La espectroscopia infrarroja nos ha servido también como método de identificación de otros productos de reacción, por comparación con los espectros descritos en la bibliografía. Así, por ejemplo, hemos comprobado la síntesis de las 2,2- y 3,3-dimetilciclobutanonas (1B), y determinado que el producto de reacción de la 3,3-dime-

T A B L A I

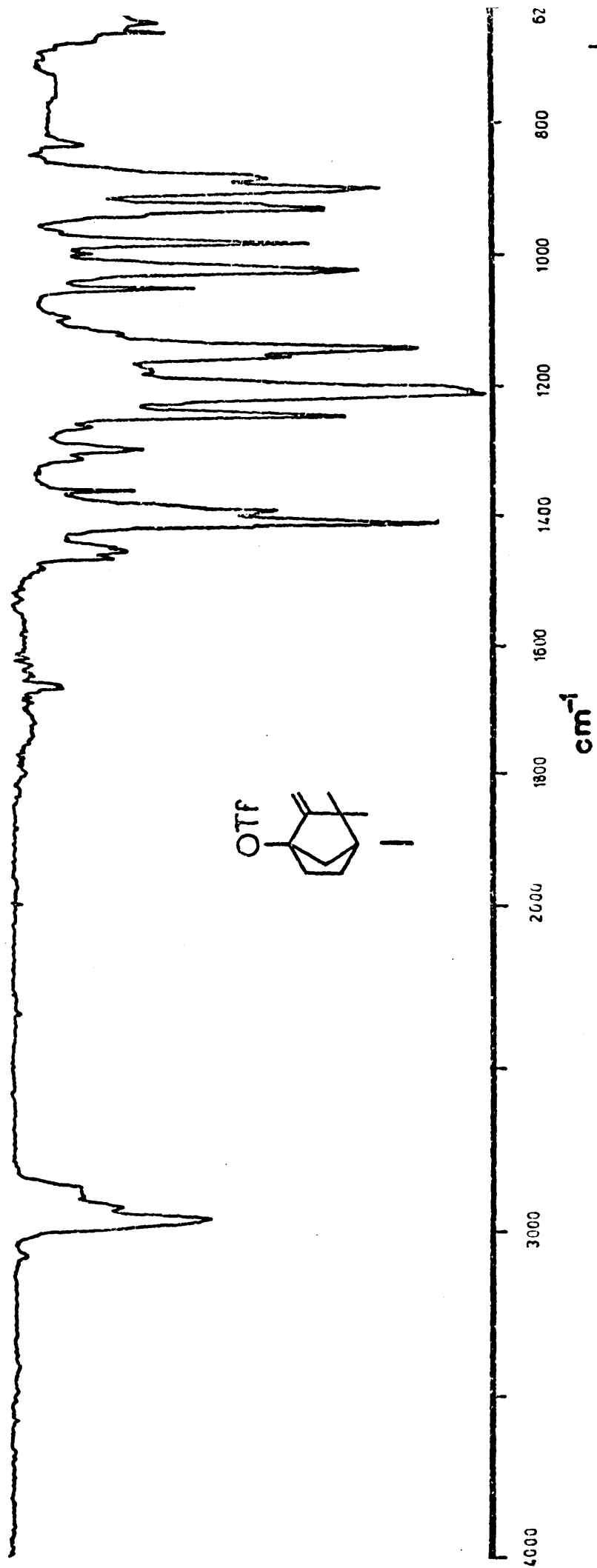
Frecuencias características de absorción infrarroja.- (cm^{-1}).

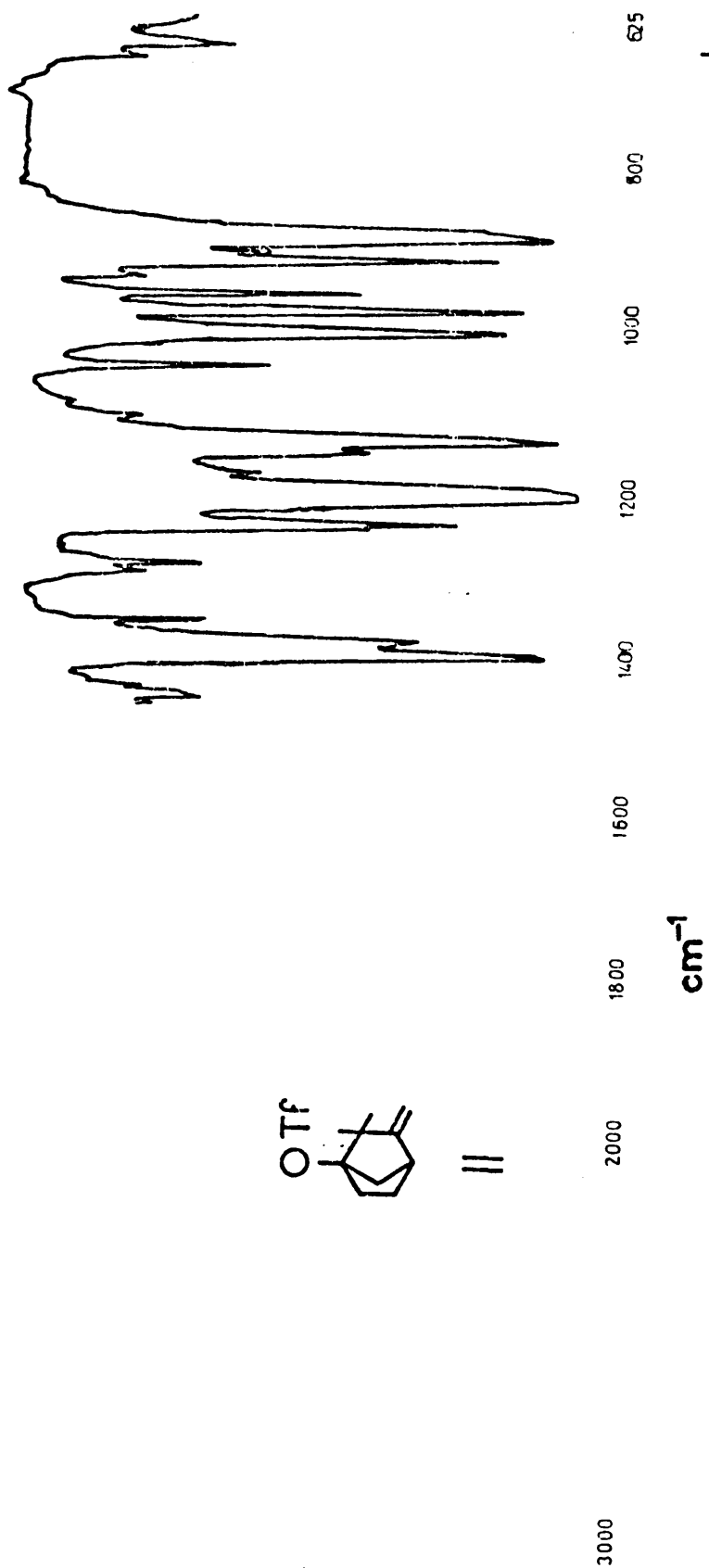
		I	II	I _a	I _b	II _a	II _b
Frecuencias de absorción de los grupos funcionales.- 	SO ₂ . Tensión asim.	1410(mf)	1410(mf)				
	SO ₂ . Tensión sim.	1210(mf)	1210(mf)				
	S-O-C. Tensión	1140(mf)	1140(mf)				
	O-H libre. Tensión			3590(m)		3610(m)	
	O-H asociado. Tensión			3300-500 (a)		3500-500 (a)	
Bandas del esqueleto hidrocarbonado.- 	C-O-H 3to. Tensión			1100 (f)		1115 (f)	
	C-O-C Tensión				1095(f) 1115(f)		1130(f)
	C=C Tensión	1665(m)	1660(m)	1660(m)	1660(m)	1660(m)	1665(m)
	 Tensión	3080(d)	3065(d)	3060(m)	3060(m)	3075(m)	3075(m)
	 Flexión fuera del plano.	900(f)	900(f)	885(f)	890(f)	885(f)	885(f)
	 Flexión	1390(f)	1390(f)	1385(m)	1385(m)	1380(m)	1395(m)

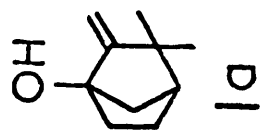
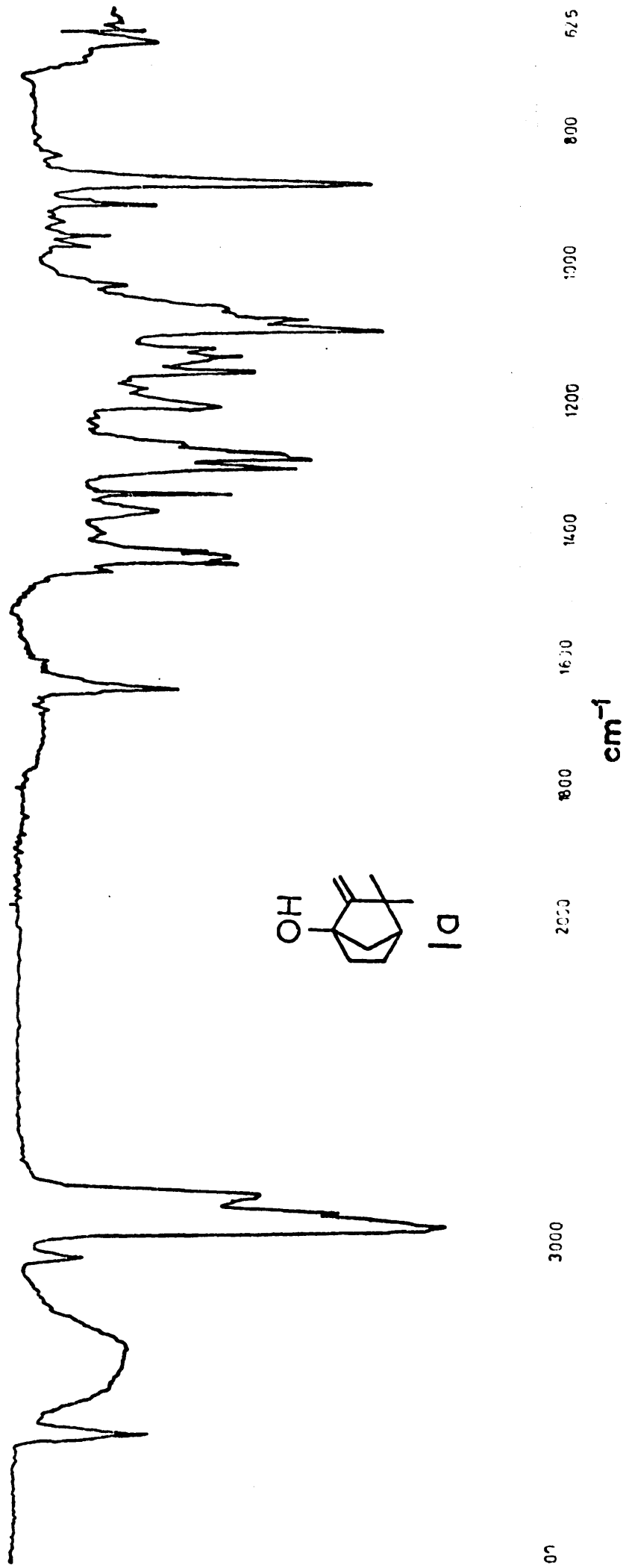
mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; a = ancha.

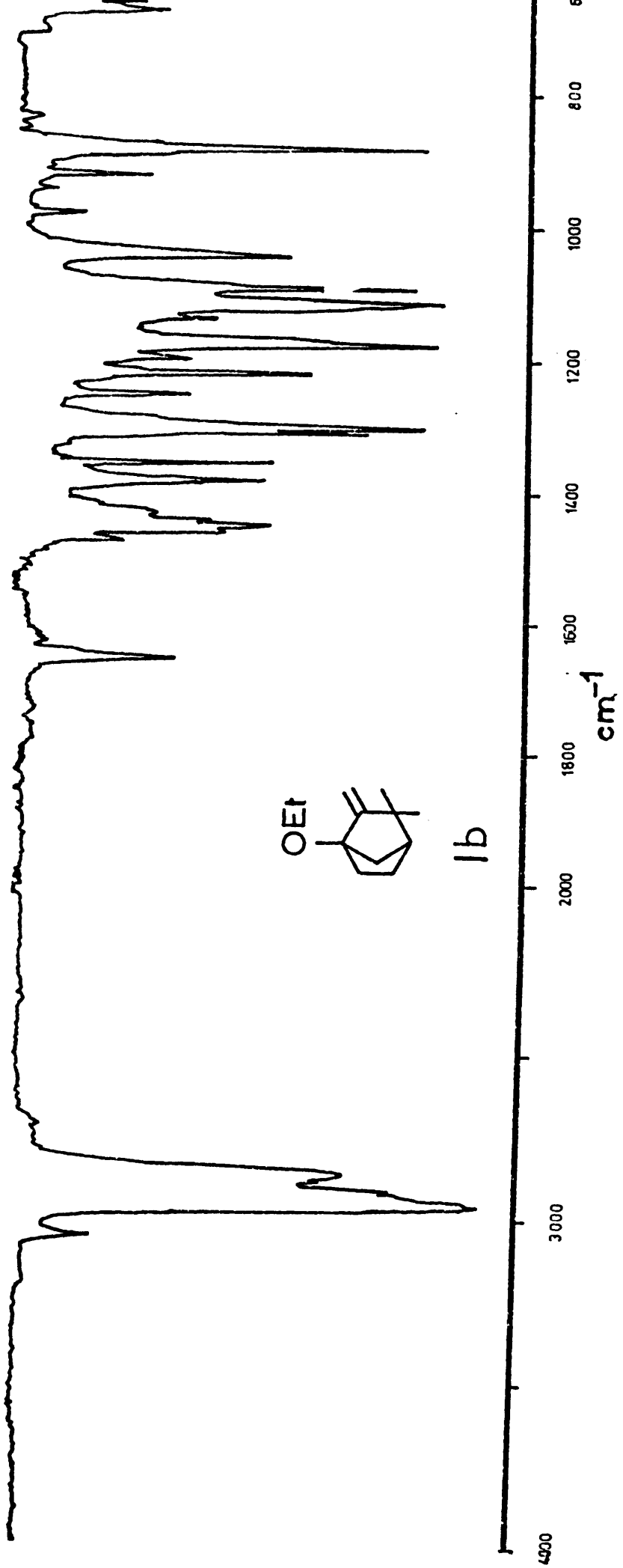
tilciclobutanona con el anhídrido trifluórmétanosulfónico (cuando éste lleva trazas de ácido) es el óxido de mesitilo.

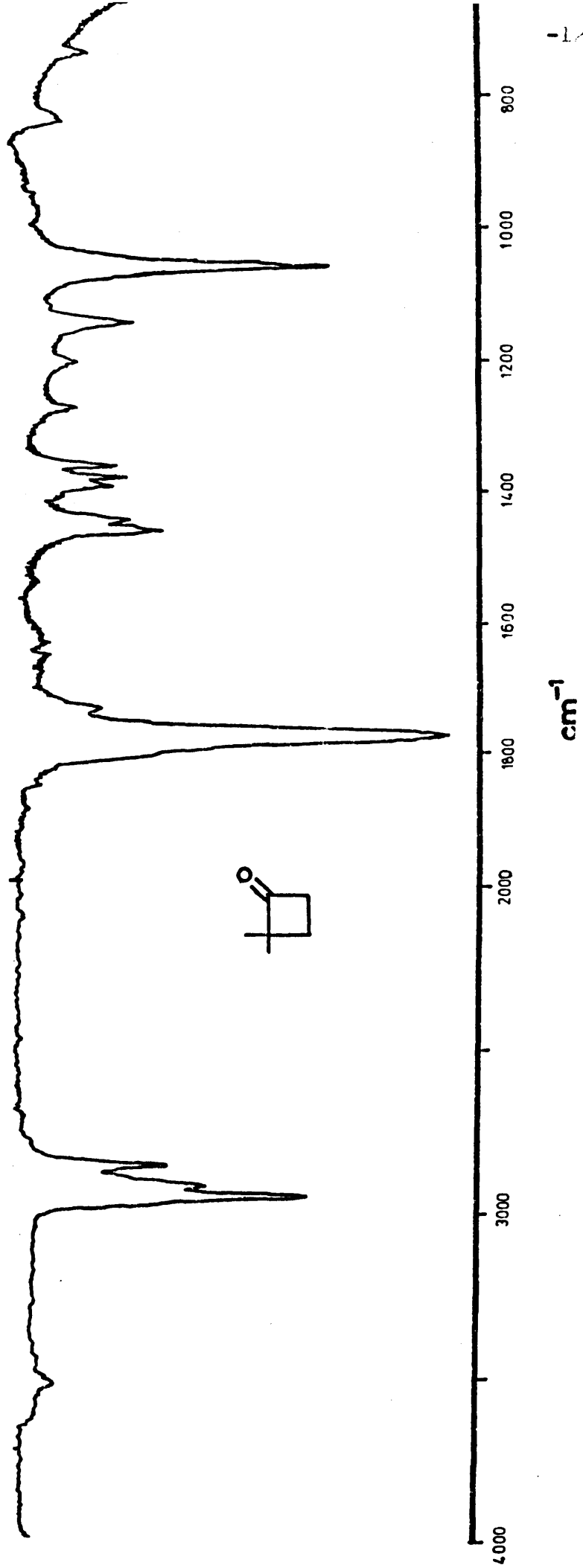
A continuación se recogen los espectros infrarrojos de I, II, Ia, Ib, 2,2 y 3,3-dimetilciclobutanonas y óxido de mesitilo.

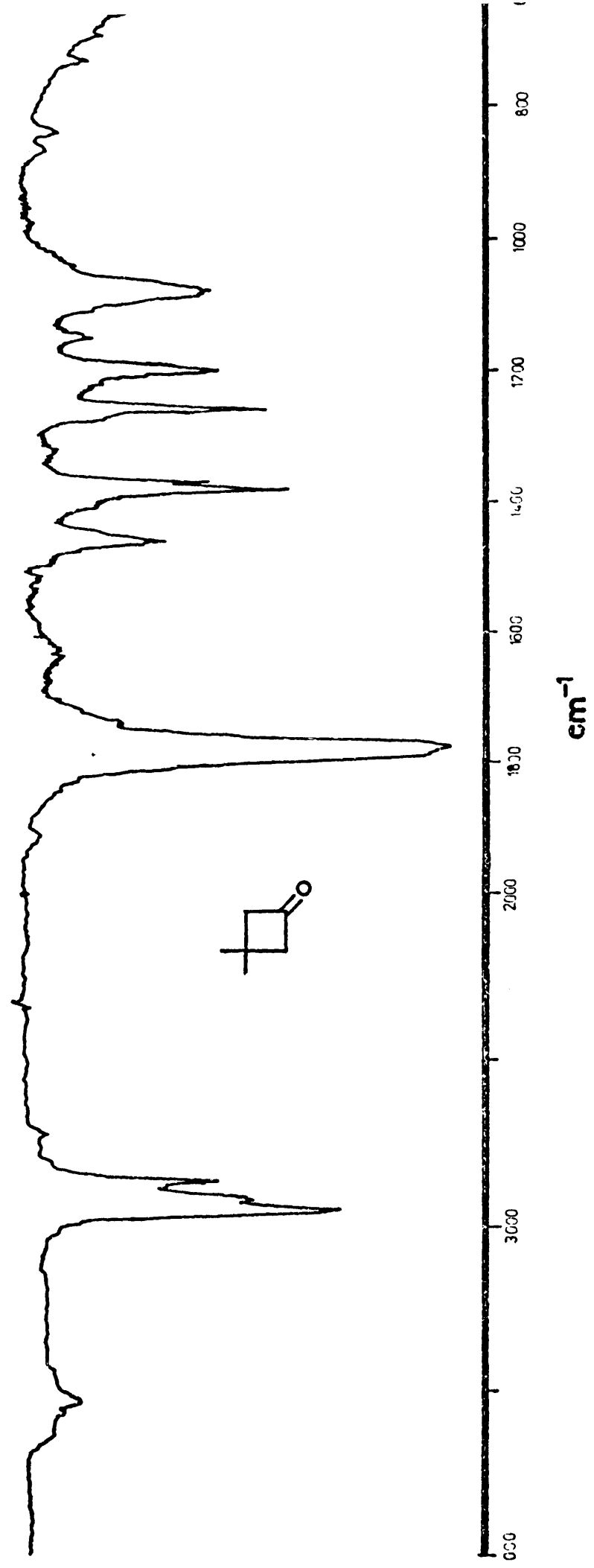


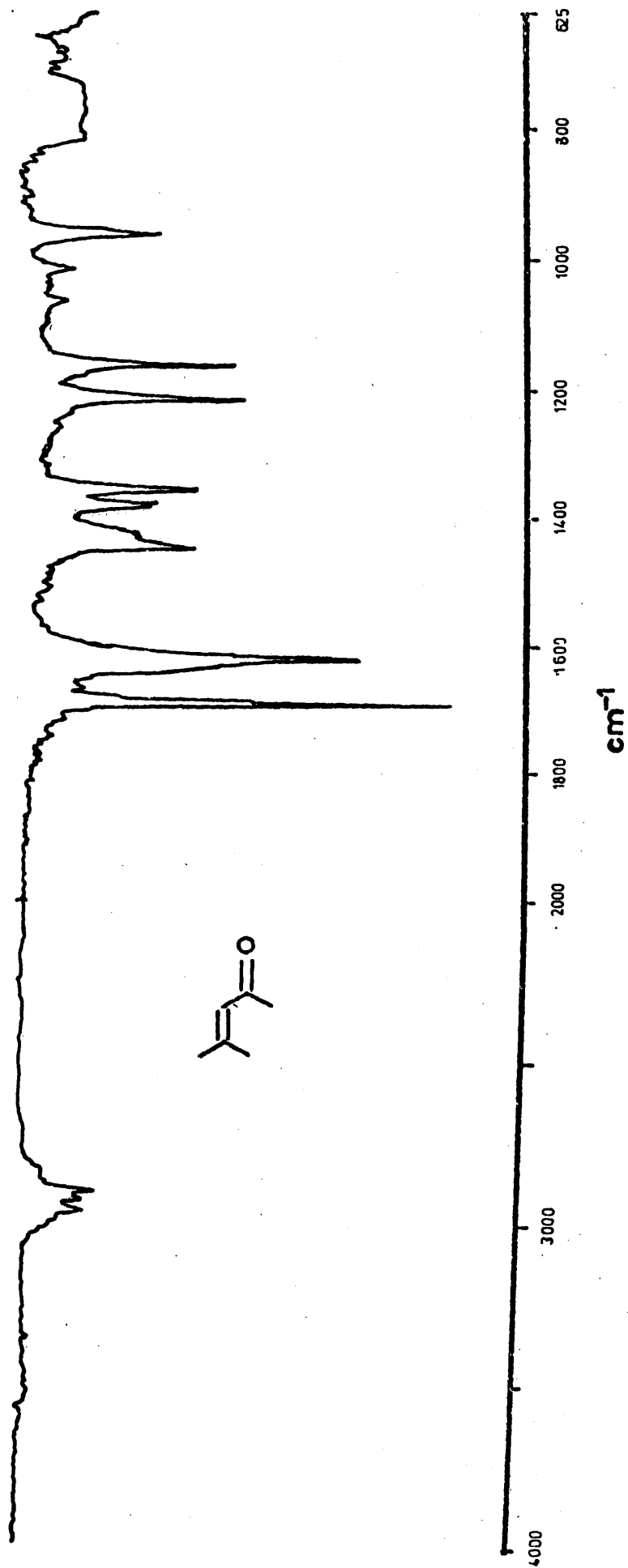










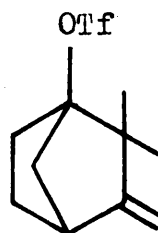
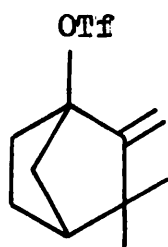


Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.-

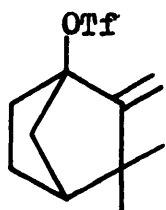
Esta técnica se ha aplicado sobre dos tipos de núcleos: ^1H y ^{13}C . Vamos a referirnos primero a los espectros de R.M.N. de ^1H .

Se han registrado los espectros de R.M.N. de ^1H de I, II, Ia, IIa, Ib y IIb, en un espectrofotómetro Varian XL 100, con la fuente de radiofrecuencia emitiendo a 100 MHz. Se han obtenido sobre la muestra diluida en tetracloruro de carbono, utilizando el tetrametilsilano como patrón interno ($\delta_{\text{TMS}} = 0$).

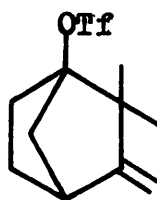
Si la espectroscopia infrarroja, aplicada a los triflatos I y II, nos ha revelado la existencia, en ambos casos, de un doble enlace exocíclico, así como de un agrupamiento gem-dimetilo, y la casi seguridad de que el grupo triflato se encuentra unido a carbonos cabeza de puente (recuérdese que los correspondientes alcoholes muy probablemente sean terciarios); en cambio, no llega a ofrecernos diferencias suficientemente significativas como para asignar a cada uno de los triflatos I y II, cada una de las estructuras posibles:



La espectroscopia de R.M.N. de ^1H confirma todas las conclusiones deducidas de los espectros infrarrojos y, además, nos ofrece suficientes diferencias como para asignar estructura a I y II. Así, por los desplazamientos químicos más significativos (ver tabla II), hemos asignado:

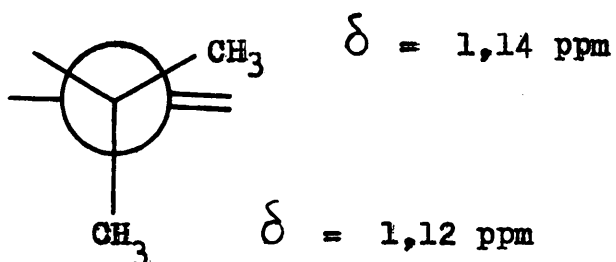


I



II

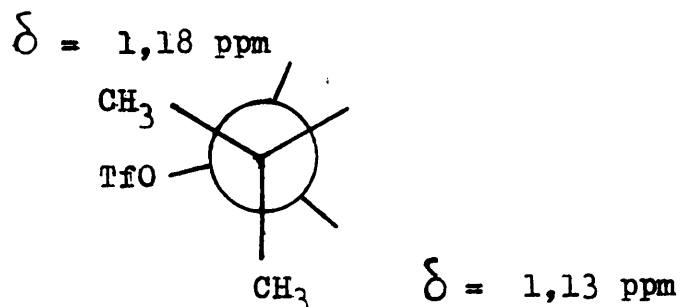
Efectivamente, en el caso de I, lo único que afecta de forma diferente a cada uno de los metilos geminales es el efecto anisotrópico del doble enlace, que desapantallará algo más al metilo situado en posición bote-ecuatorial, por encontrarse más próximo al plano nodal del enlace π carbono-carbono:



(Si el espectro se registra a 60 MHz, las señales de ambos metilos se confunden en una señal única).

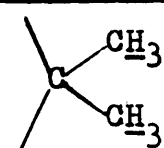
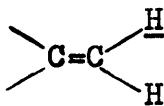
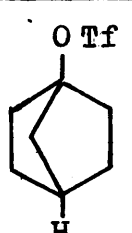
En el caso de II, hay que sumar a este efecto, el

producido por el grupo triflato que desapantalla por efecto de Van der Waals (y, tal vez, por anisotropía del $-\text{SO}_2-$), también preferentemente al metilo bote-ecuatorial, por lo que las diferencias entre éste y el bote-axial aumentan.

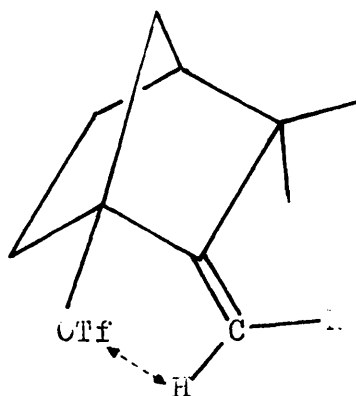


T A B L A I I

Desplazamientos químicos más significativos (δ entre paréntesis, en ppm) y multiplicidades de I y II.-

Agrupamiento	I	II
	Singlete (1,12) Singlete (1,14)	Singlete (1,13) Singlete (1,18)
	Singlete (4,78) Singlete (5,06)	Singlete (4,61) Singlete (4,75)
	No discernible de los metilénos cíclicos. $\delta_{\text{máx}} \text{H-C}_{\text{sat}} = 2,45$	Multiplete complejo (2,66) $\delta_{\text{máx}} \text{CH}_2 = 2,27$

En lo que se refiere a los protones vinilidénicos, resuenan a campos más bajos (δ mayores) en el caso de I, debido a estar más afectados que en II (por estar más cercanos) por el efecto inductivo del grupo triflato. Además, el protón más próximo a este grupo se verá también desaventallado por un efecto de Van der Waals, por lo que las diferencias entre los desplazamientos químicos de los protones vinilidénicos serán mayores que en el caso de II.



Por último, el protón unido a la cabeza de puente opuesta a la que soporta el grupo -OTf, en el caso de II resuena a campos más bajos (2,66 ppm) que el resto de los hidrógenos unidos a carbonos saturados, debido al efecto inductivo del doble enlace, con el que se encuentra en α . Los protones vinilidénicos no se encuentran acoplados con este hidrógeno por ser su ángulo diedro prácticamente nulo.

Todas estas deducciones encuentran una confirmación más en la comparación de los espectros de cada uno

de los triflatos con los de sus correspondientes alcoholes y éteres etílicos (ver tablas III y IV).

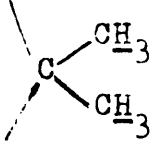
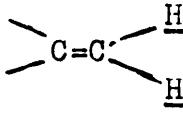
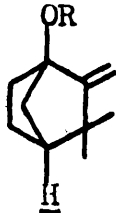
La principal diferencia entre los espectros de I y de Ia y Ib, consiste en que los hidrógenos vinilidénicos resuenan a campos más altos (δ menores) en el caso de Ia y Ib. Esto es debido a la disminución del efecto inductivo del sustituyente (el grupo -OTf tiene un efecto mucho mayor que el -OH y el -OEt) que, por estar más cercano a estos protones en el caso de I que en II, afecta más al primer sistema (I con respecto a Ia y Ib) que al segundo (II con respecto a IIa y IIb). Además, la diferencia entre los desplazamientos químicos de estos hidrógenos, que en I es de 0,28 ppm, disminuye en Ib a 0,15 ppm, como consecuencia de un menor efecto de Van der Waals del grupo -OEt. Los datos de R.M.N. de Ia, coinciden con los publicados (1A).

En el caso de II, IIa y IIb, en los que el protón metínico cabeza de puente es distinguible de los protones metilénicos del ciclo, es notoria la disminución de sus desplazamientos químicos en IIa y IIb con respecto a II, debido a que, en los sistemas tipo biciclo-[2,2,1]-heptano, el efecto inductivo del sustituyente unido a una cabeza de puente, mantiene cierta influencia sobre el hidrógeno unido a la otra (efecto 1-4) (2).

A continuación se reproducen los espectros de RMN de ^1H de los compuestos I, II, Ia, IIa, Ib y IIb, así como los de las 2,2- y 3,3-dimetilciclobutanonas, registrados estos dos últimos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, a una frecuencia de 60 MHz, que nos ha servido

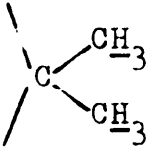
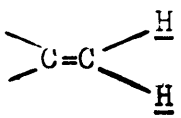

T A B L A I I I

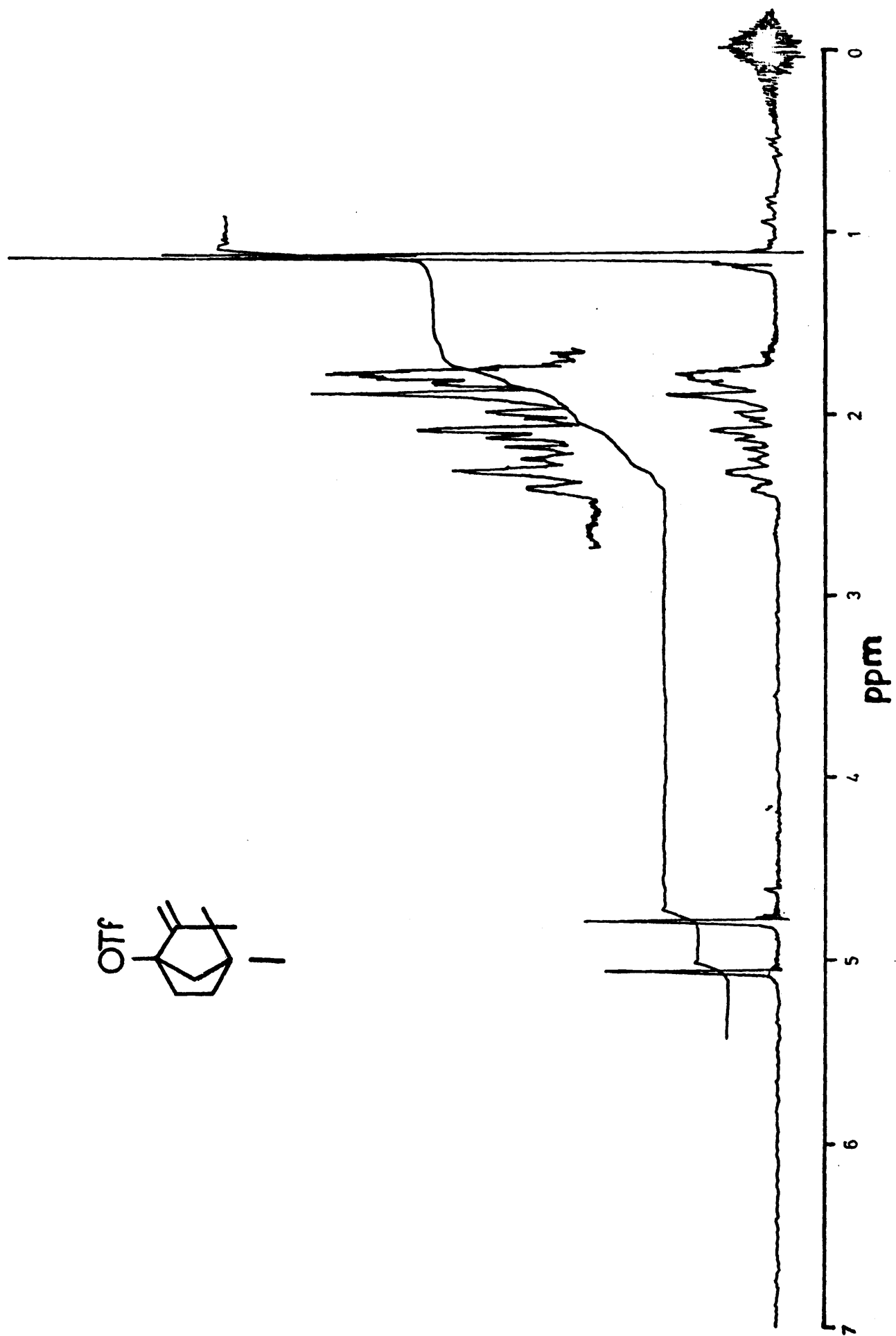
Comparación de las multiplicidades y desplazamientos químicos de I, Ia y Ib (δ en ppm entre paréntesis).-

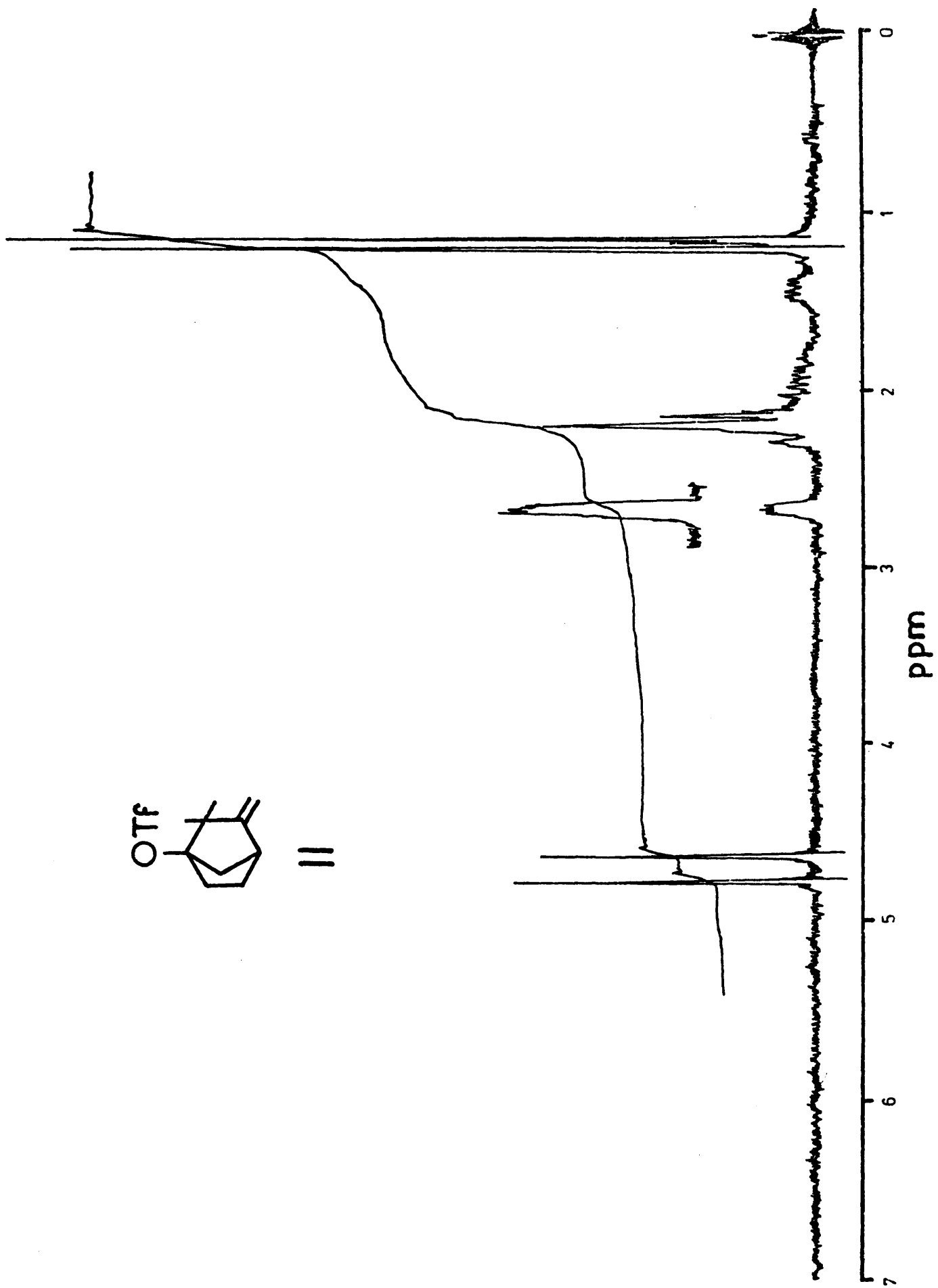
Agrupamiento	I	Ia	Ib
	Singlete (1,14) Singlete (1,12)	Singlete (1,06) Singlete (1,04)	Singlete (1,05) Singlete (1,00)
	Singlete (5,06) Singlete (4,78)	Singlete (4,81) Singlete (4,56)	Singlete (4,72) Singlete (4,57)
	Indistinguible de los metilenos de los ciclos.- $\delta_{\text{máx}}^{\text{H-C sat}}$ (2,45)	$\delta_{\text{máx}}^{\text{H-C sat}}$ (1,70)	$\delta_{\text{máx}}^{\text{H-C}^{\text{ciclo}} \text{ sat}}$ (1,85)
-O-H		Singlete (2,19)	
-O-CH ₂ -CH ₃			CH ₂ .- Multiplete (3,40) CH ₃ .- Triplete (1,14) J=7 cps.

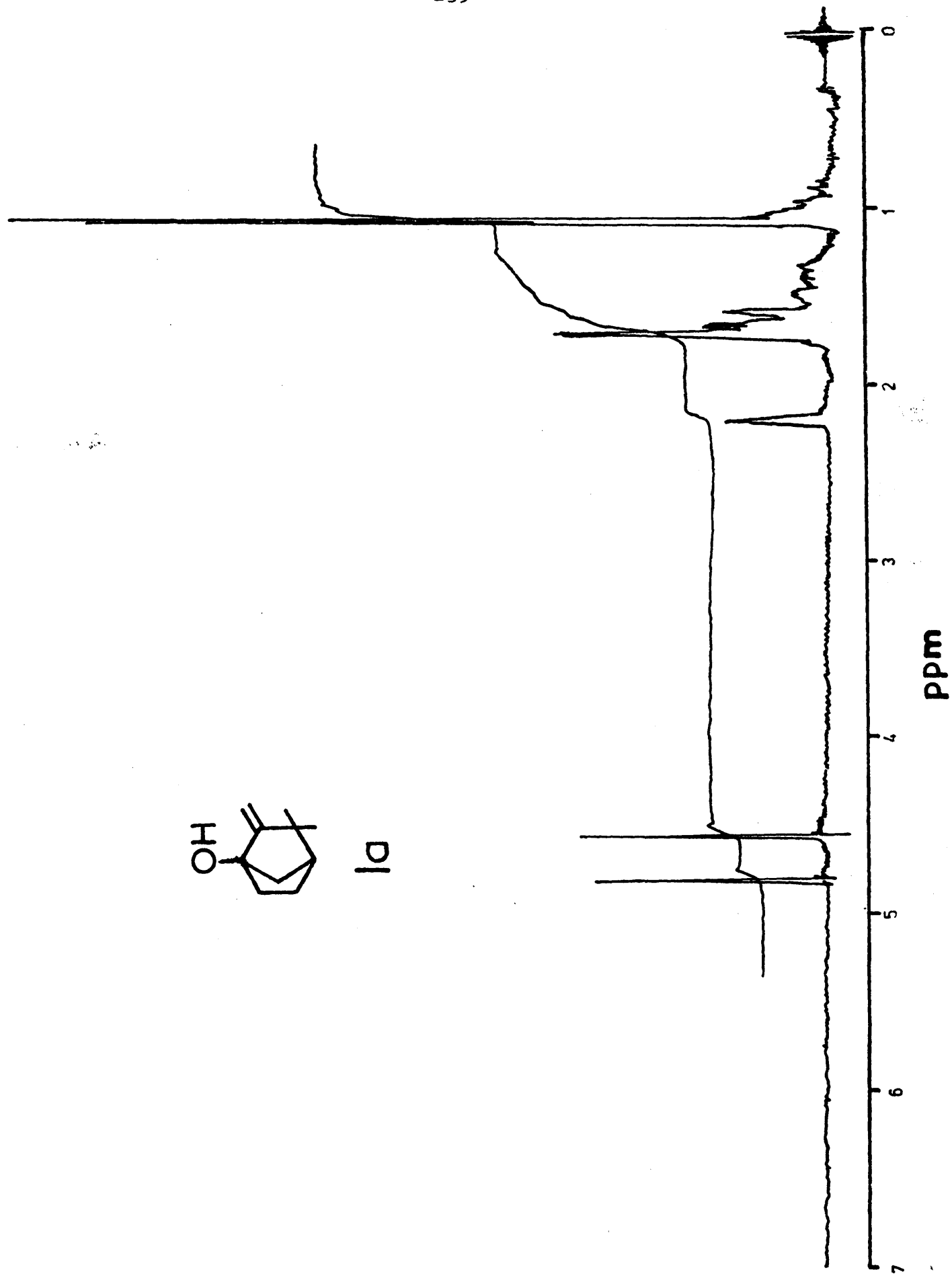
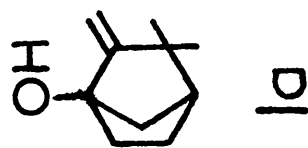
T A B L A I V

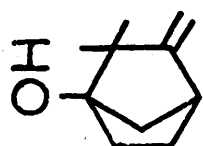
Comparación de las multiplicidades y desplazamientos químicos de II, IIa y IIb (δ en ppm entre paréntesis).-

Asignamiento	II	IIa	IIb
	Singlete (1,18) Singlete (1,13)	Singlete (1,04) Singlete (1,00)	Singlete (1,04) Singlete (0,97)
	Singlete (4,75) Singlete (4,61)	Singlete (4,63) Singlete (4,49)	Singlete (4,59) Singlete (4,45)
	Multiplete complejo (2,66) $\delta_{\text{máx}}^{\text{CH}_2^{\text{cic}}}$ (2,27)	Multiplete complejo (2,45) $\delta_{\text{máx}}^{\text{CH}_2^{\text{cic}}}$ (1,90)	Multiplete complejo (2,44) $\delta_{\text{máx}}^{\text{CH}_2^{\text{cic}}}$ (1,88)
-O-H		Singlete (2,82)	
-O-CH ₂ -CH ₃			CH ₂ .- Multiplete (3,46) CH ₃ .- Triplete (1,12) J=7 cps.

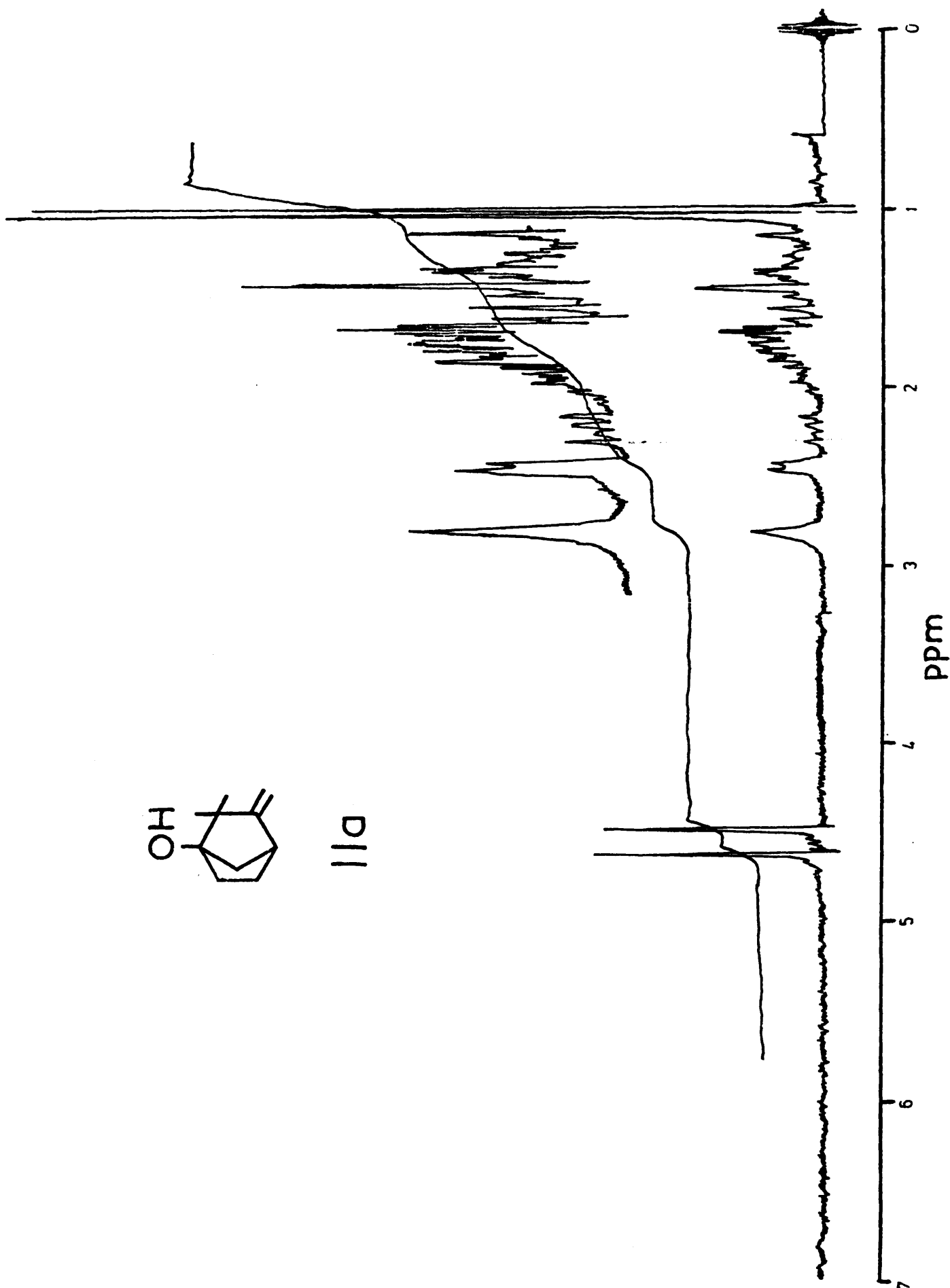


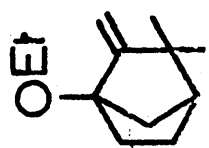




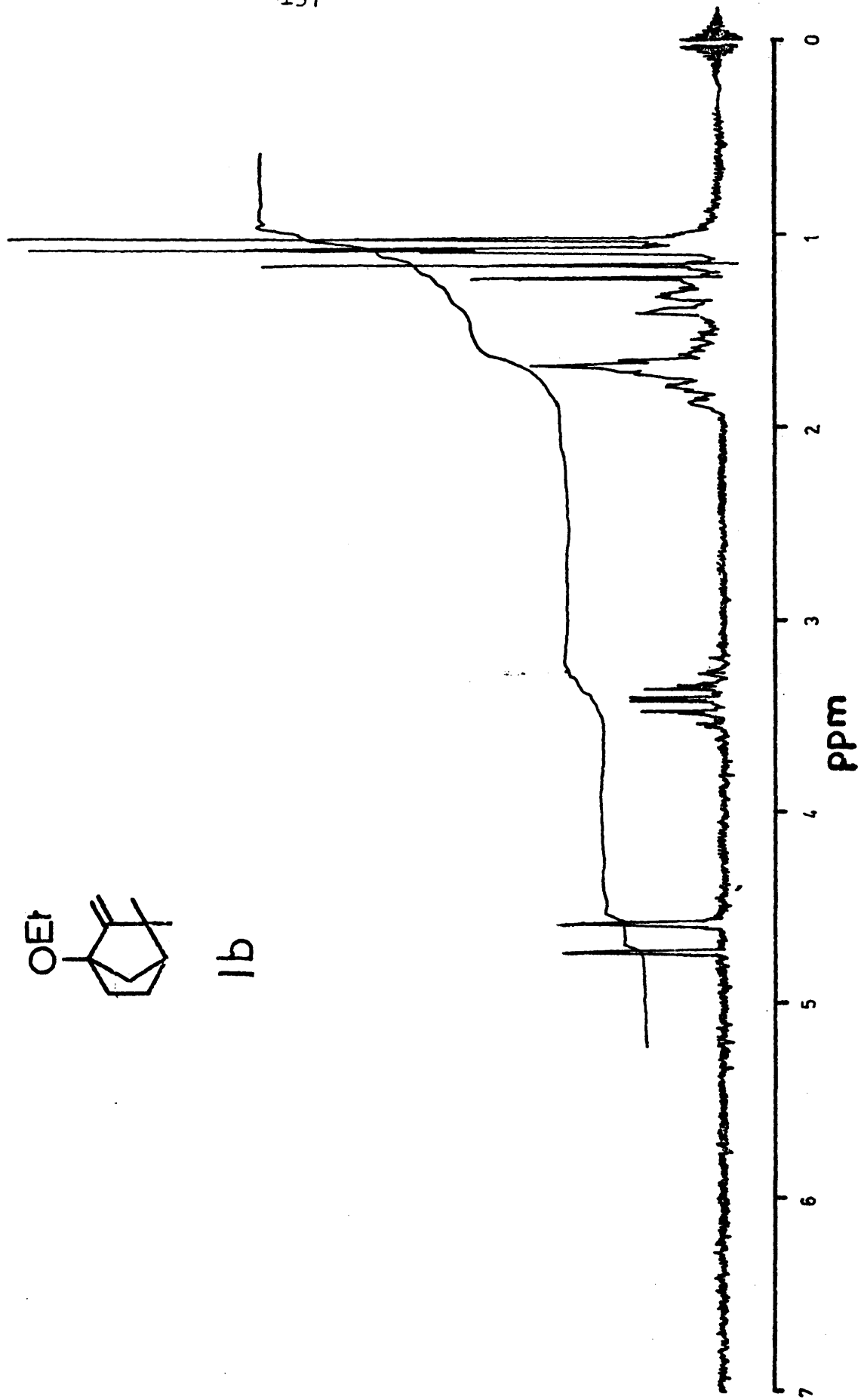


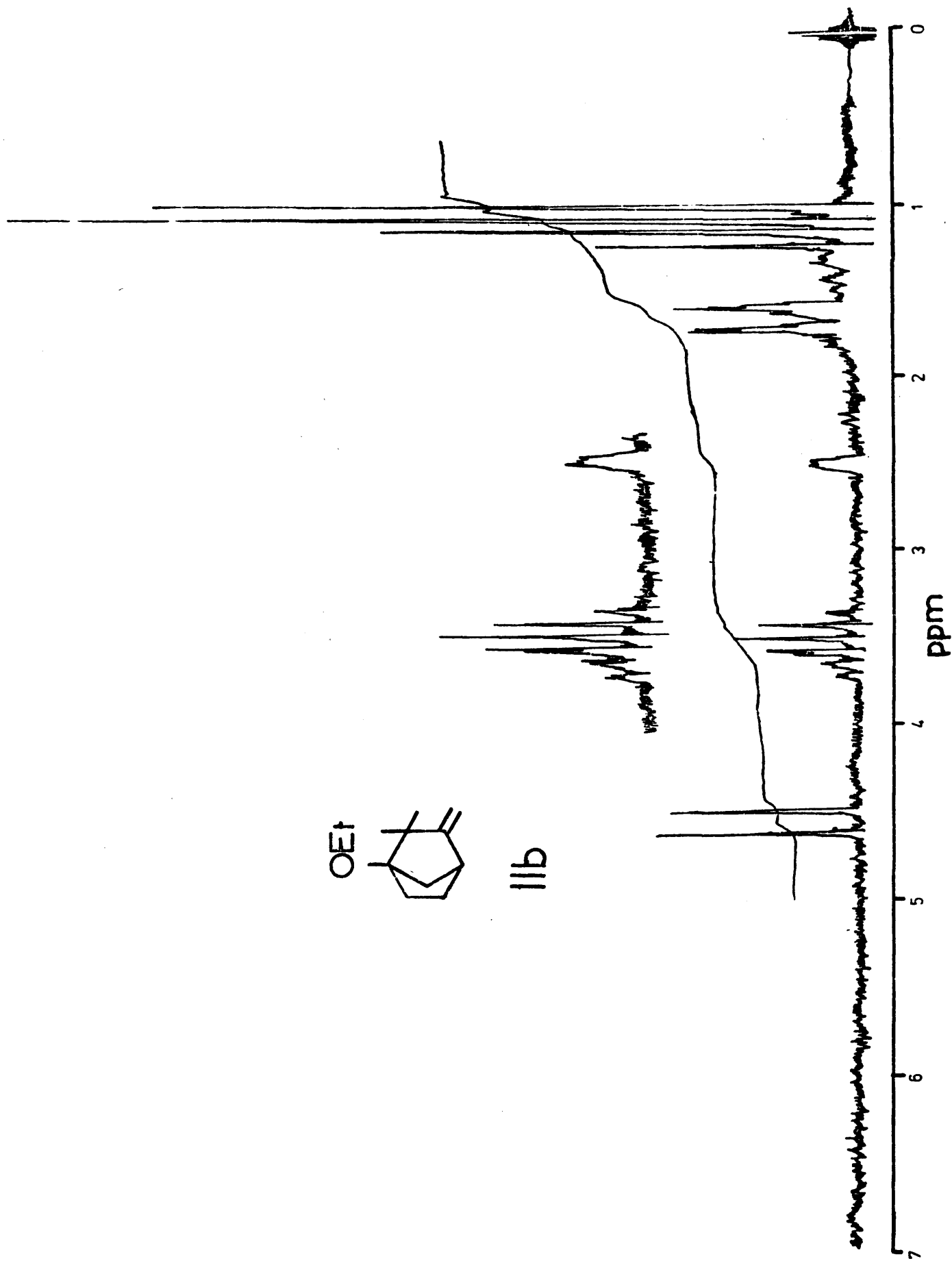
IIId

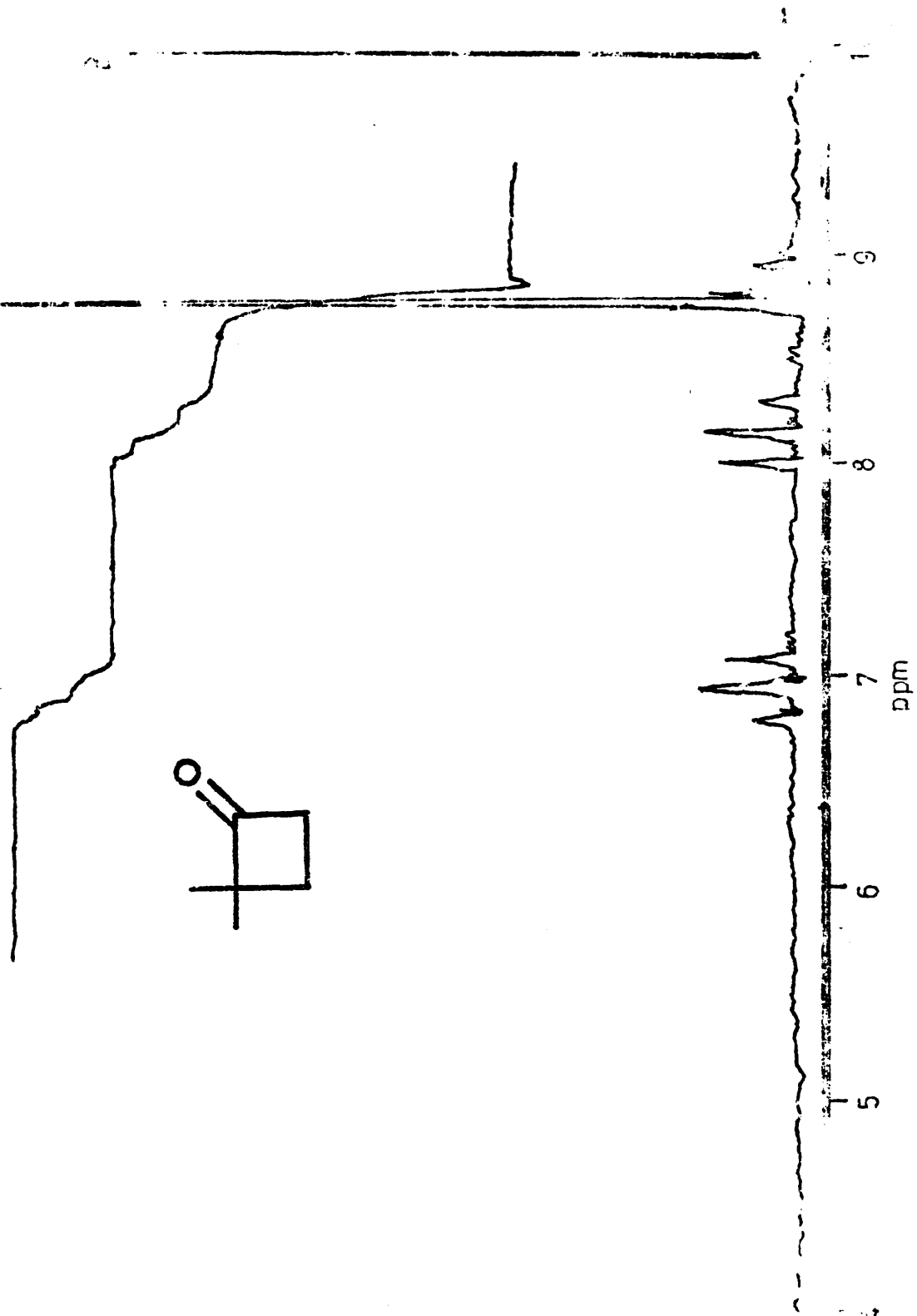


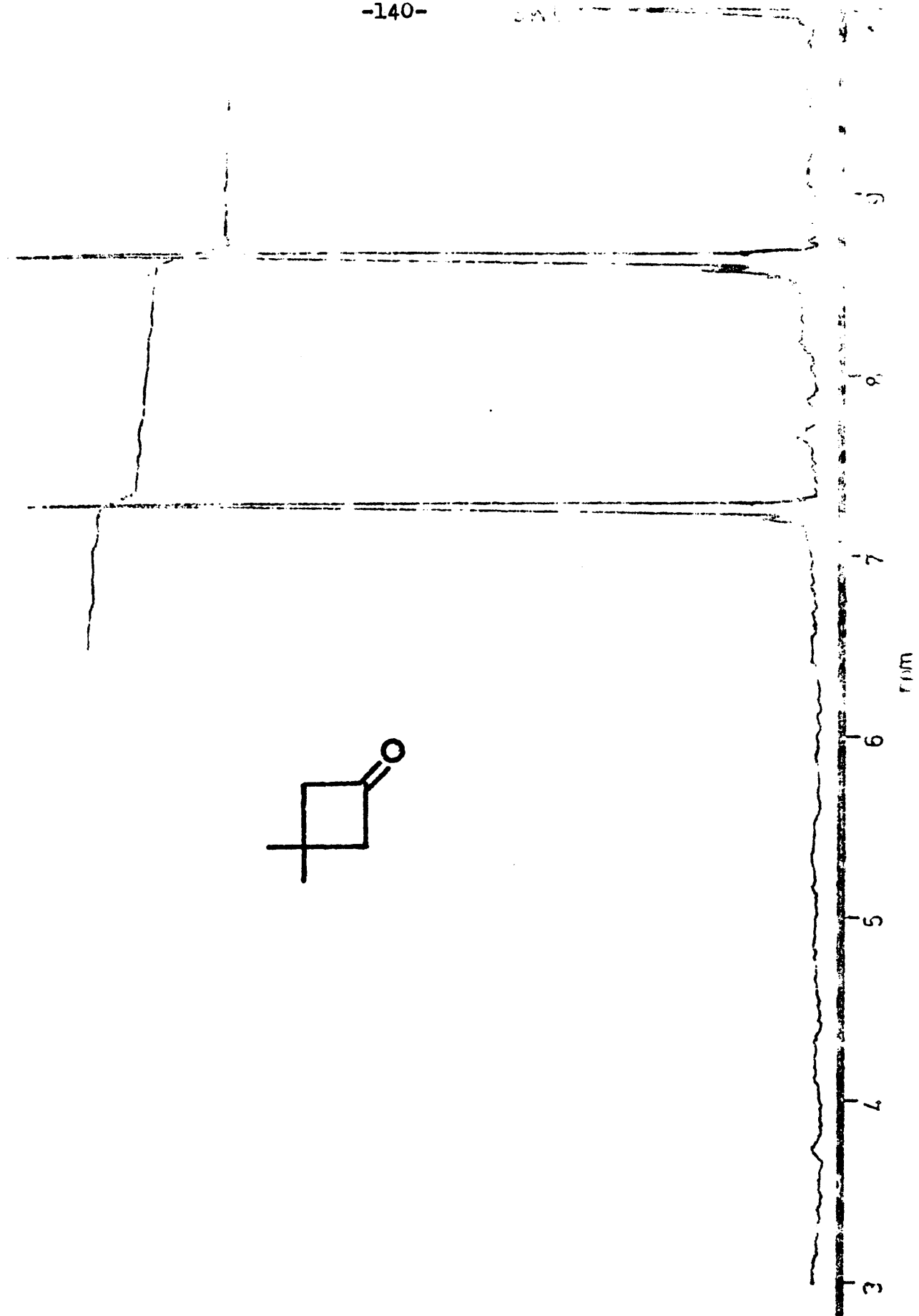


1b







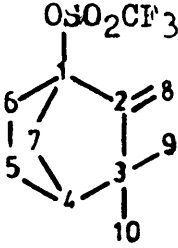
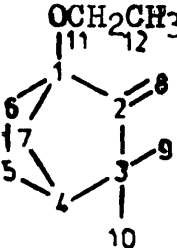
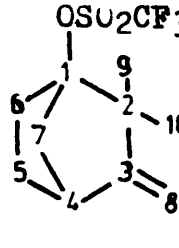


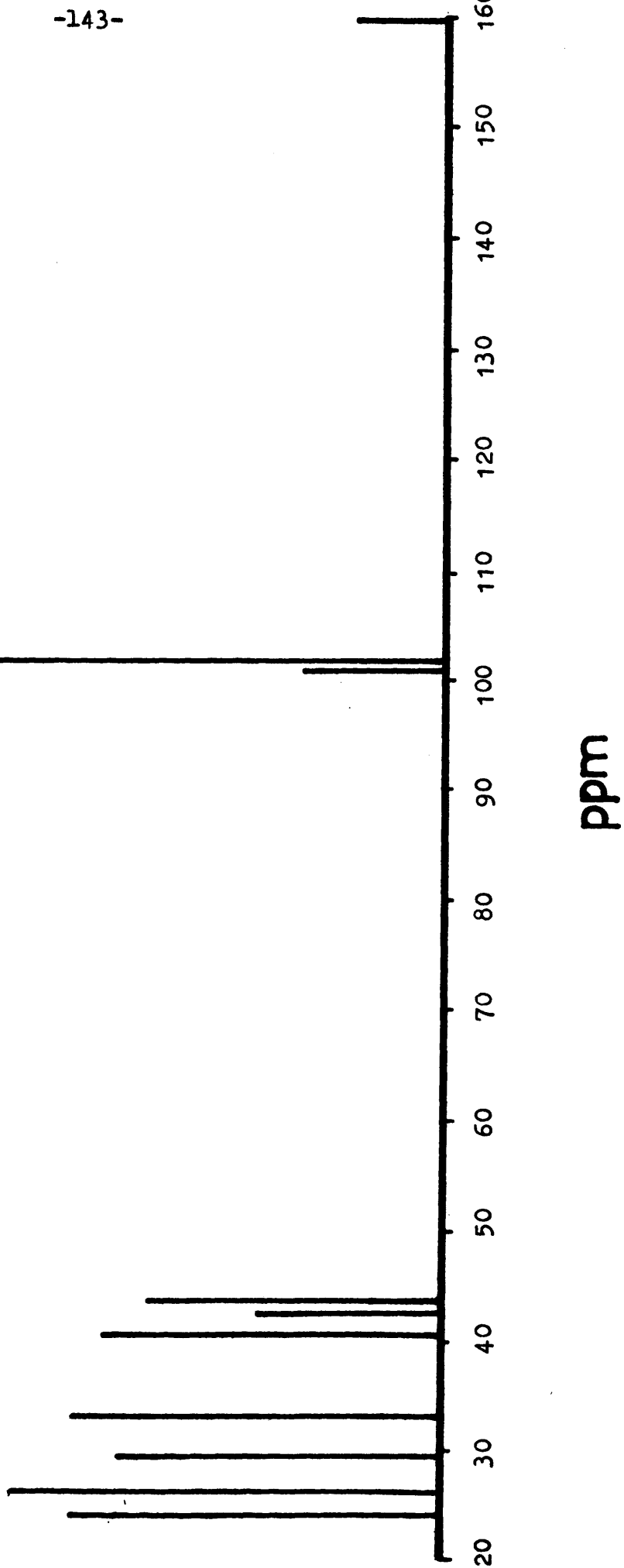
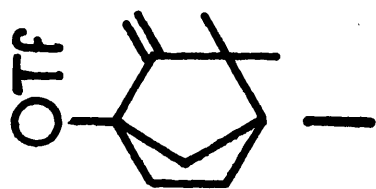
para confirmar su síntesis.

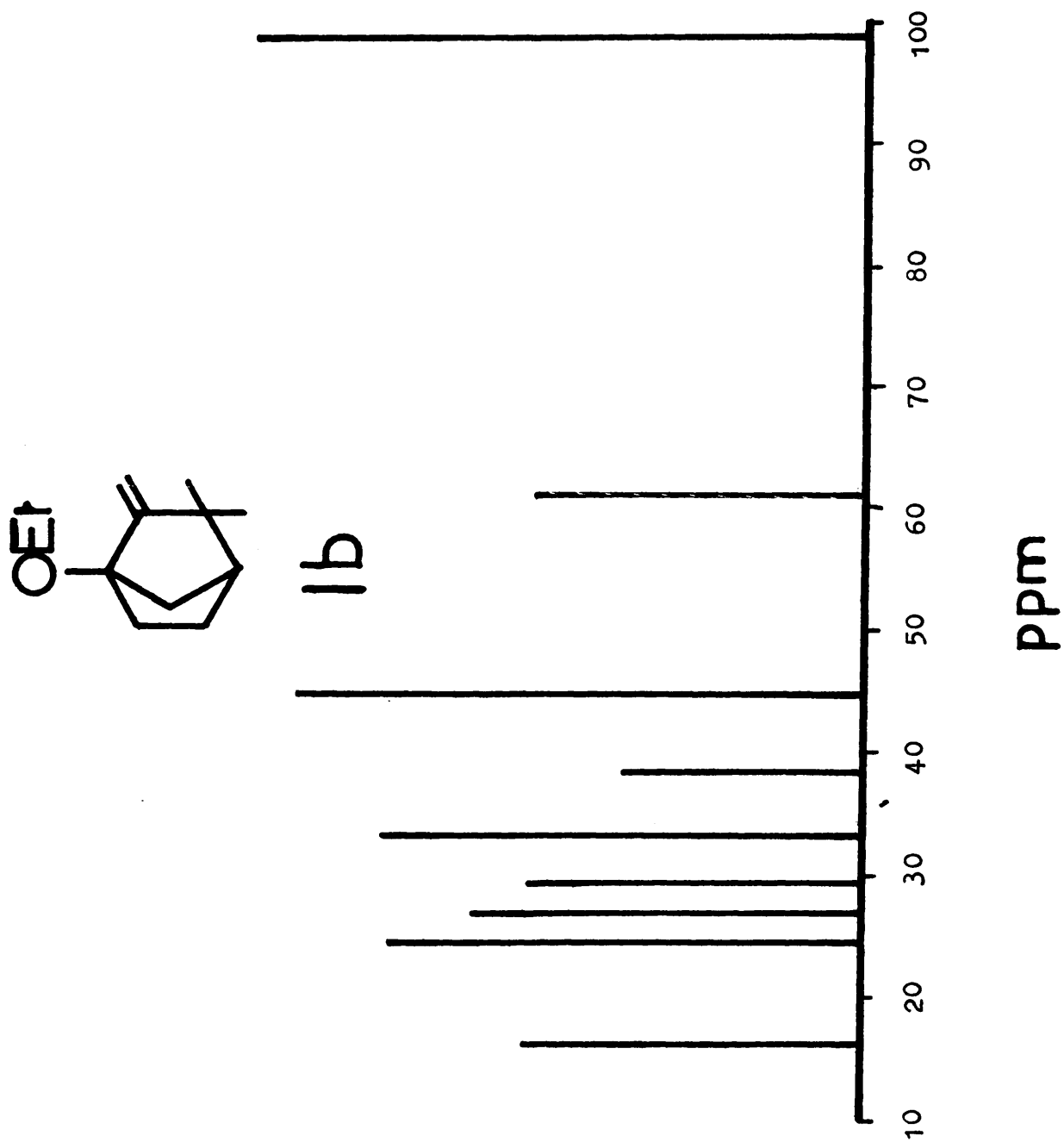
La espectroscopia de R.M.N. de ^{13}C se ha aplicado a I, Ib y II. Los espectros, que se muestran más adelante, han sido registrados en un espectrofotómetro Bruker, a 22,63 MHz, sobre los productos puros, utilizando CDCl_3 como patrón interno. La asignación de picos a cada uno de los átomos de carbono, se ha realizado a partir de los desplazamientos químicos (tomando $\delta_{\text{TMS}} = 0$) y de las intensidades de las señales (efecto NOE), por comparación con tablas generales y con espectros de compuestos con estructura similar (3). En la tabla V se recogen los desplazamientos químicos, intensidades y asignación de cada una de las señales de estos espectros.

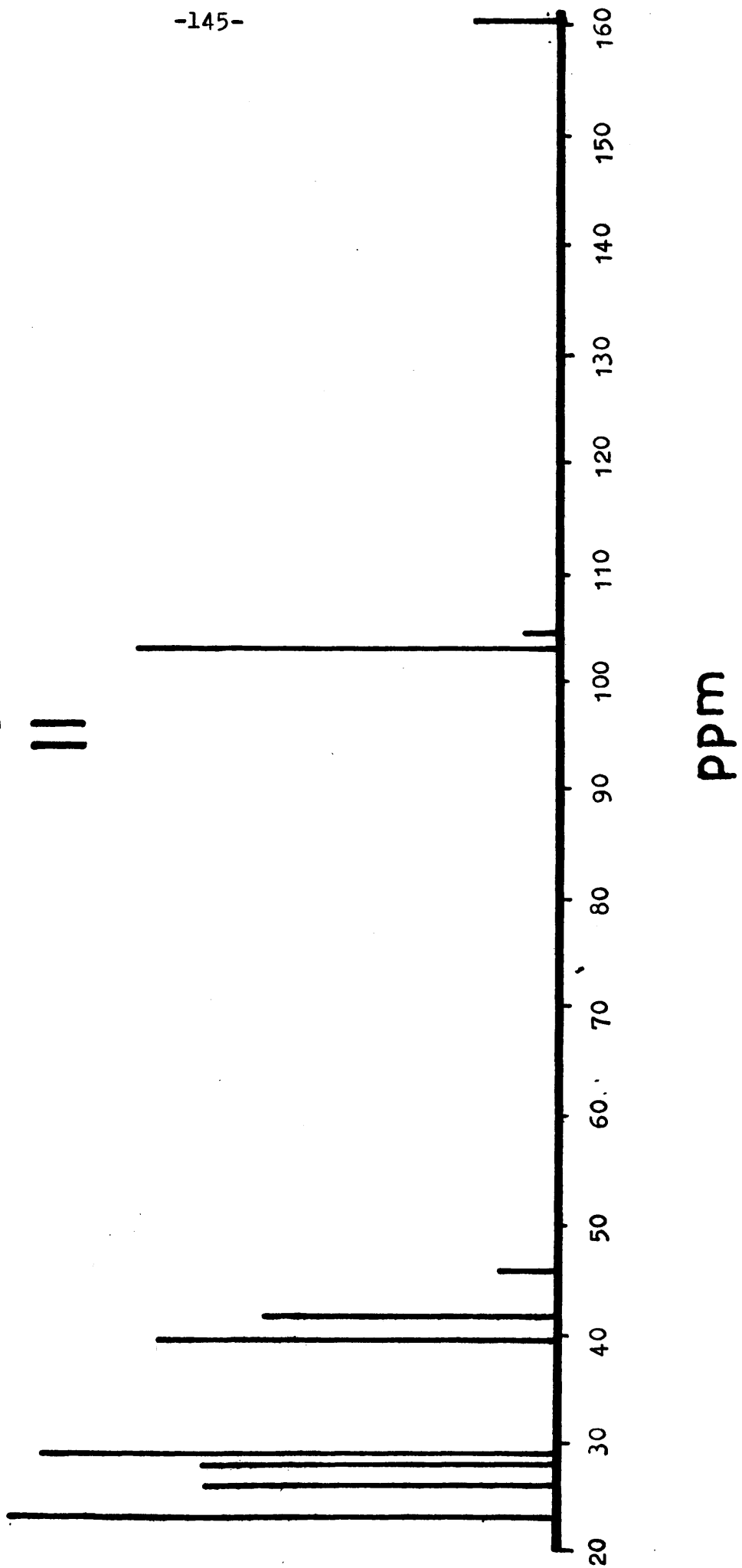
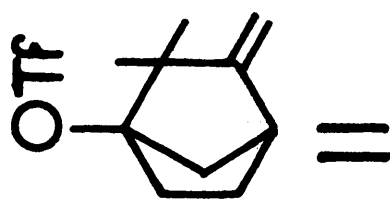
T A B L A V

Desplazamientos químicos, intensidades y asignación de los espectros de R.M.N. de ^{13}C de I, I_b y II.- (δ en ppm)

 <p style="text-align: center;">I</p>	 <p style="text-align: center;">I_b</p>	 <p style="text-align: center;">II</p>
δ Inten- Asigna- sidad ción	δ Inten- Asigna- sidad ción	δ Inten- Asigna- sidad ción
<div> <div> 24,1 67 26,2 38 29,5 52 33,3 67 40,4 61 42,6 33 43,6 53 100,9 26 101,6 100 159,8 16 </div> <div> } } } } } } } } } } } </div> <div> 9 6 10 5 6 5 7 3 4 1 3 2 </div> </div>	<div> <div> 16,1 56 24,6 78 27,0 59 29,5 55 33,3 79 38,6 39 44,6 93 60,2 54 98,9 100 </div> <div> } } } } } } } } } } } </div> <div> 12 9 6 10 5 6 6 7 3 4+(7 6 6) 11 8 </div> </div>	<div> <div> 23,1 100 26,1 64 28,0 64 29,1 94 39,7 73 41,8 54 46,0 10 102,8 77 104,4 6 159,3 16 </div> <div> } } } } } } } } } } } </div> <div> 9 6 10 5 6 7 4 2 8 1 3 </div> </div>







Espectrometría de masas.-

Estudio de los espectros de masas de los triflatos I y II.-

Los precedentes bibliográficos sobre espectrometría de masas de este tipo de productos son los siguientes:

Friedman y col. (4) estudian el espectro de masas del 8-¹³C-canfeno, aunque sin determinar metastables. Ryhage y col. (5) y Thomas y col. (6) publican el espectro de masas de gran número de terpenos, entre ellos el canfeno, dando cuenta de las transiciones metastables en la segunda región libre de campo. Truce y col. (7) estudian las fragmentaciones de metanosulfonatos de alquilo, sin incluir picos metastables. En la bibliografía consultada no se ha encontrado ningún trabajo sobre el espectro de masas de derivados del canfeno. De derivados en cabeza de puente de compuestos policíclicos tensos, únicamente se ha encontrado un trabajo de Franklin y col. (8), aunque sólo estudian el potencial de aparición y, no el diagrama de fragmentación.

Las secuencias de fragmentación que tienen por origen I y II, se han establecido con ayuda del gran número de iones metastables formados en la primera región libre de campo (entre las lentes y el campo eléctrico); estos iones se miden mediante el barrido de potencial de aceleración, técnica basada en el aumento de energía cinética iónica resultante de un aumento gradual de potencial

de aceleración, de tal modo que los iones metastables formados en la primera región libre de campo, adquieren la energía cinética necesaria para recorrer la órbita normal (9).

En la tabla VI se recogen los espectros de I y II, medidos a 70 e.V.. Para su comparación, se incluye el espectro del p-cimeno, registrado en las mismas condiciones que los anteriores, y el del canfeno, tabulado a partir de los datos de Thomas y col. (6). Los cuatro espectros se expresan en velocidades relativas de fragmentación, obtenidas dividiendo la altura del pico considerado por la del pico molecular. Es necesario advertir que, contrariamente a lo que en un principio se creía, existe una interdependencia entre las velocidades de fragmentación correspondientes a distintos procesos en competencia (10); de todas formas, el concepto de velocidad relativa de fragmentación resulta útil para observar como una variación estructural incide sobre la facilidad con que se verifica una fragmentación.

Los picos bases se han subrayado para facilitar su identificación. Los espectros de masas de I y II se han representado en dos filas; la primera comprende desde el pico molecular al m/e 135, y la segunda todos los picos con m/e menor de 134. El motivo es que el pico a m/e 134 (que se encuentra en la misma columna que los M^{+}) da lugar a fragmentaciones muy similares a las de los alquilbencenos de igual peso molecular.

En las columnas encabezadas por - C_n se recogen

T A B L A V I

	M	-C1	-C2	-C3	-C4	-C5	-C6	-C7	Otros picos	Σ
I	284(1,00)	269(0,04)	256(<0,01) 255(0,08) 241(1,33) 240(0,22)	243(0,13) 242(0,44) 227(0,03)	229(0,02) 228(0,10)	215(<0,01) 214(<0,01)	207(<0,01) 202(<0,01)	191(<0,01)	178(0,01) 177(0,08) 164(<0,01) 163(0,02) 151(0,26) 135(0,37)	
>134										
II	284(1,00)	269(0,03)	256(0,06) 255(0,05)	243(0,04) 242(0,08) 241(0,49) 240(0,11)	229(0,03) 228(0,10) 227(<0,01)	215(0,02) 214(0,02)	207(0,04) 202(<0,01)	191(<0,01)	178(0,01) 177(0,06) 164(0,02) 163(0,02) 151(0,19) 135(2,35)	
>134										
Canfeno	136(1,00)	123(4,18)	107(1,77) 105(0,35)	95(1,12) 94(1,06) 93(5,88) 92(0,65) 91(1,41)	81(0,47) 80(0,70) 79(2,23) 78(0,26) 77(1,23)	69(0,44) 68(1,12) 67(1,70) 65(0,47)	55(0,65) 53(0,82) 51(0,41)	43(0,35) 41(1,94)		30,2
I	134(0,97)	120(0,05) 119(0,38) 117(0,04) 115(0,01)	108(0,07) 107(0,40) 105(0,19) 103(0,02)	95(0,27) 93(0,32) 92(0,97) 91(1,08)	83(0,14) 81(0,46) 79(0,26) 77(0,17)	67(0,49) 65(0,11) 63(0,02)	58(0,02) 57(0,06) 55(0,42) 53(0,21) 51(0,07)	43(0,29) 41(0,59) 39(0,24)	123(0,28) 109(0,43) 69(0,90) 59,5(<0,01) 58,5(0,01) 57,5(0,01)	14,1
<134										
II	134(2,67)	120(0,25) 119(1,92) 117(0,12) 115(0,08)	108(0,50) 107(1,08) 105(1,06) 103(0,08)	95(0,39) 93(0,32) 92(0,88) 91(1,28)	83(1,18) 81(0,52) 79(0,78) 77(0,45)	67(0,84) 65(0,28) 63(0,08)	58(0,08) 57(0,14) 55(0,84) 53(0,38) 51(0,22)	43(0,49) 41(0,97) 39(0,54)	123(0,24) 109(0,48) 69(0,43) 59,5(0,01) 58,5(0,04) 57,5(0,06)	24,4
<134										
p-Cimeno	134(1,00)	120(0,49) 119(4,12) 117(0,60) 115(0,26)	108(<0,01) 107(<0,01) 105(0,13) 103(0,15)	95(0,02) 93(0,11) 92(0,10) 91(0,89)	83(0,02) 81(0,02) 79(0,12) 77(0,27)	67(0,02) 65(0,26) 63(0,10)	58(0,12) 57(0,04) 55(0,03) 53(0,06) 51(0,16)	43(0,04) 41(0,31) 39(0,24)	59,5(0,03) 58,5(0,10) 57,5(0,14)	9,95

los picos resultantes, formalmente, de la pérdida de radicales o moléculas neutras de n átomos de carbono y distinto grado de hidrogenación, a partir de los iones moleculares y de los de m/e 134.

En la columna OTROS PICOS, aparecen picos no asimilables a los de las demás columnas, ya que resultan de fragmentaciones en las que interviene directamente el grupo triflato; en el caso de las filas encabezadas por <134 , también se recogen aquellos picos que, aun teniendo $m/e < 134$, no provienen de la posterior fragmentación de éste, sino de la de otros picos con $m/e > 134$. También se incluyen en esta columna los fragmentos con doble carga, que aparecen a m/e no entera. Por último, la columna Σ corresponde a la suma de todas las velocidades relativas de fragmentación de cada ion molecular (velocidad relativa total de fragmentación).

La fórmula molecular de los picos se determinó por alta resolución ($R_{10\%V} = 12.500$). Los resultados obtenidos para los picos multipletes, se encuentran en la tabla VII. Los datos numéricos se refieren al % de cada fórmula molecular con respecto a la intensidad total del multiplete.

Las transiciones metastables que se verifican en la primera región libre de campo, se midieron empleando la técnica de barrido del potencial de aceleración (9). Los resultados obtenidos para el triflato I aparecen en la tabla VIII; los correspondientes para el II en la ta-

T A B L A V I I

Análisis de los picos multipletes (en %)

	m/e	43	53	55	69	81	83	95	107	109	123
I	C,H	70	98	73	71	95	21	71	85	48	~98
	C,H,O	30	2	27	13	5	79	29	15	52	~2
	C,F	0	0	0	16	0	0	0	0	0	0
II	C,H	57	97	67	54	89	2	57	≠	53	83
	C,H,O	43	3	33	6	11	98	43	≠	47	17
	C,F	0	0	0	40	0	0	0	≠	0	0

≠ no medido

T A B L A VIII

P R E C U R S O R E S																							
m/e.	284	269	256	255	242	241	228	215	202	191	178	177	163	151	135	134	123	119	109	108	107	106	NO Asigna- dos
241	d.e 283±2	d.e 269±1																					
228	d.e 283±2																						
177		d.e 269±1				mf,e 240±2																md,a 205±2	
151	mf,e 282,5±3							d.e 213,5±2															
135	mf,a 282±3													d,e 149±3									
134	mf,a 282±3									md,ma 193±4				d,e 151,8±0,8									
123	d,a 281±4		d,a 253,8±1,2											f,e 150±1								md,a 138±2	
119	md,a 280,5±2	m,a 266,3±1,5							md,a 203±3							mf,e 135,5±0,8							
109	md,a 284±3				mf,a 240±1,5						d,a 174,3±1			mf,e 150,5±1	md,e 136±1,5		md,e 124±1,5						
107						f,e 238,3±1								mf,e 150±0,7		mf,e 134,2±0,7	md,e 121,8±0,7						
105	md,a 280±4			m,a 252,5±1,5						m,a 189±1,5				md,a 149,7±2		mf,e 133,3±0,7		f,e 119,8±0,7					
95	d,a 281±3						m,a 226±1						md,a 162±1	m,e 150±1	m,e 136±1		f,e 122,5±0,7	f,e 109±0,5					
93	md,a 279±3	md,a 265,4±3			d,a 239,5±1,5				md,a 202,4±2		md,a 178±6			f,e 149,9±0,4		mf,e 133,7±0,5		m,a 120±1	mf,e 107±0,4				
92	d,a 284±3				f,a 241±1							d,a 176±1		md,a 148±2		m,e 133±1		d,e 119±1			d,e 106,5±1		
91	md,a 280±4					mf,a 238,5±1						mf,a 175±1		md,a 149±2		m,e 132,5±0,7		mf,e 118,5±0,7				mf,e 106±0,7	

CLAVE: md = muy debil; d = debil; m = medio; f = fuerte; mf = muy fuerte; e = estrecho; a = ancho; ma = muy ancho; h = hombro

TABLA VIII (Continuación)

P R E C U R S O R E S																									
m/e.	284	215	163	151	135	134	123	119	109	108	107	105	95	93	92	83	82	81	69	67	65	55	54	43	41
83				f, e 149,7±1		md, a 134±3	md, a 126,5±3		md, e 108,6±1																
81		md, a 211±2		d, a 149,5±1		d, a 134,5±1	mf, a 122±1		mf, e 108±1				d, e 96±1												
79			md, a 162±2	d, a 150±1		m, e 134±0,5		d, a 119±1			f, e 106±1			f, e 93,5±0,5											
77			md, a 161±3									d, a 103±1			f, e 93±1										
69	md, e 282±3			d, a 149,5±2	d, a 135±1		d, a 122±2		md, a 110±2				d, e 96,6±2												
67				md, a 150±3		md, a 134±2	mf, e 122±1		mf, e 108±1					mf, e 94,3±1			d, e 82±1								
55				md, a 149±3		d, a 132,2±1	md, a 122±3			md, a 108,3±2				d, a 94,4±1,3		f, e 82,6±0,3			md, a 70±1						
53																		d, a 80,5±0,6	md, a 68±1		h 54,7±0,6				md, a 72,5±1,2
43				d, a 149±3		d, a 133,3±2	d, a 121±2,5			d, a 108±1,0			md, a 96,3±2,5			md, a 85,3±2,5			d, a 70,6±1,6						
41						md, a 131,3±2,5		d, a 117,9±2										md, a 80,1±1	f, e 68,6±1	h 67,5±1		d, a 55,6±1,2	h 42,7±0,7		
39																					d, a 64,6±1	m, e 54±1		h 41±0,7	

CLAVE: md = muy débil; d = débil; m = medio; mf = fuerte; mf = muy fuerte; e = estrecho; a = ancho; ma = muy ancho; h = hombre

T A B L A IX

P R E C U R S O R E S																							
m/e.	284	269	256	255	242	241	228	215	202	191	178	177	163	151	135	134	123	119	109	108	107	106	NO Asigna- dos
241	d.e 283±2	md,e 269±1																					
228	d.e 283±2																						
177		d.e 269±1				mf,e 240±2																d,e 205±2	
151	mf,e 282,5±3							d,e 213,5±2															
135	mf,a 282±3													md,e 149±3									
134	mt,a 282±3									md,ma 193±4				m,e 151,8±0,8									
123	md,a 281±4		f,a 253,0±1,2											f,e 150±1								md,ma 138±2	
119	d,a 280,5±2	m,a 266,3±1,5							md,a 203±3							mf,e 135,5±0,8							
109	md,a 284±3				d,a 240±1,5						d,a 174,3±1			mf,e 150,5±1	d,e 136±1,5		md,e 124±1,5						
107						m,a 238,3±1								mf,e 150±0,7		mf,e 134,2±0,7	m,e 121,8±0,7						
105	md,a 280±4			m,a 252,5±1,5						m,a 189±1,5				md,a 149,7±2		mf,e 133,3±0,7		f,e 119,8±0,7					
95	d,a 281±3						m,a 226±1						d,a 162±1	m,e 150±1	d,a 136±1		f,e 122,5±0,7		f,e 109±0,5				
93	md,a 279±3	md,a 265,4±3			md,a 239,5±1,5				md,a 202,4±2		md,a 178±6			m,e 149,9±0,4		mf,e 133,7±0,5		m,a 120±1		f,e 107±0,4			
92	d,a 284±3													d,a 148±2		f,e 133±1		d,e 119±1			d,e 106,5±1		
91	md,a 280±4					m,a 238,5±1						m,a 175±1		md,a 149±2		f,e 132,5±0,7		mf,e 118,5±0,7				mf,e 106±0,7	

CLAVE md = muy debil; d = debil; m = medio; mf = fuerte; f = fuerte; mf = muy fuerte; e = estrecho; a = ancho; ma = muy ancho; h = hombro

TABLA IX (Continuación)

P R E C U R S O R E S																										
m/e.	284	215	163	151	135	134	123	119	109	108	107	105	95	93	92	83	82	81	69	67	65	55	54	43	41	NO Assign- dos
83				m, a 149,7±1		md, a 134±3	md, a 126,5±3		md, a 108,6±1																	
81		d, a 211±2		d, a 149,5±1		d, a 134,5±1	mf, e 122±1		f, e 108±1				d, a 96±1													
79			d, a 162±2	md, a 150±1		m, e 134±0,5		d, a 119±1			f, e 106±1			f, e 93,5±0,5												
77			md, a 161±3									d, a 103±1			f, e 93±1											
69	md, e 282±3			d, a 149,5±2	d, a 135±1		md, a 122±2		md, a 110±2				d, a 96,6±2													
67				md, a 150±3		d, a 134±2	m, a 122±1		mf, e 108±1					mf, e 94,3±1		d, e 82±1										
55				md, a 149±3		d, a 132,2±1	md, a 122±3			md, a 108,3±2				d, a 94,4±1,3		m, a 82,6±0,3		d, e 70±1								
53																		d, a 80,5±0,6	md, e 68±1	h 54,7±0,6					md, e 72,5±1,2	
43				m, a 149±3		m, a 133,3±2	d, a 121±2,5			m, a 108±1,8			md, a 96,3±2,5			md, a 85,3±2,5			d, a 70,6±1,6							
41							N	O		D	E	T	E	R	M	I	N	A	D	O						
39																					a, a 64,6±1	m, a 54±1	h 41±0,7			

CLAVES: md = muy débil; d = débil; m = medio; f = fuerte; mf = muy fuerte; e = estrecho; a = ancho; ma = muy ancho; h = hombro

bla IX. En la primera columna de la izquierda se encuentran los m/e de los iones fragmento, en las filas correspondientes los m/e de los precursores, con indicación del margen de error. Este es, a veces, tan alto, que resulta dudosa la asignación "a priori" de la m/e del precursor (los cuales aparecen encabezando las correspondientes columnas). En estos casos, la asignación se llevó a cabo teniendo en cuenta las posibles estructuras de precursor y fragmento, la masa del fragmento eliminado y la presencia o no en el espectro del supuesto precursor. No obstante, en algunos pocos casos no se pudo llegar a una asignación inequívoca, recogiendo tales metastables en la columna NO ASIGNADOS. Es interesante observar que, ocasionalmente, la m/e asignada al ion precursor queda algo por encima (nunca por debajo) del intervalo de error determinado experimentalmente. La causa de ello puede residir en que las correspondientes transiciones se verifican cuando el ion se encuentra en una zona límite entre la primera y tercera libre de campo (9). De todas formas, no se observa en ningún caso una variación de la posición de los picos en los espectros de metastables, con los potenciales aplicados a la lente (11).

En cada casilla, junto a la m/e determinada experimentalmente, se da una descripción aproximada de la anchura e intensidad de cada metastable. En todos los casos, aun cuando el pico es ancho, la forma es gaussiana.

En el caso de multipletes, nos tuvimos que contentar con el registro del espectro de metastables del conjunto, debido a la disminución de intensidad que provoca

la alta resolución. La única excepción fue el pico a m/e 43, debido a su intensidad y, sobre todo, a su baja relación carga / masa. Los resultados se encuentran en la tabla X. Las fórmulas entre paréntesis se refieren al fragmento eliminado en la transición.

Como es bien sabido, los picos metastables son sumamente útiles para el establecimiento de la secuencia de fragmentación, al delatar una relación precursor-producto entre los iones del espectro. Sin embargo, según Beynon (9), la observación de una transición metastable, no constituye una prueba inequívoca de un proceso en un único paso, puesto que si una reacción rápida sigue a otra lenta, aparecerá un pico metastable correspondiente a la pérdida combinada de los dos fragmentos, además de otros dos picos correspondientes a las dos fragmentaciones sucesivas. En la primera columna de la tabla XI se encuentran aquellos procesos de fragmentación que, a nuestro juicio (véase la discusión de cada pico), resultan lógicos admitiendo dos fragmentaciones sucesivas (que aparecen en las filas correspondientes), mientras que serían más difíciles de explicar suponiendo un proceso en un único paso.

Un número considerable de las transiciones metastables observadas, indican una relación precursor-producto entre iones con distinto esqueleto hidrocarbonado, lo cual supone una transposición. Esta puede verificarse antes, después o simultáneamente con la transición. Según Mc Lafferty y col. (12), picos metastables intensos (es decir, un alto valor de la relación metastable/ion producto), delatan procesos de transposición sincrónicos con

T A B L A X

Precursores de cada uno de los componentes de m/e 43.-

Precursores de <u>C₃H₇</u>	Precursores de <u>C₂H₃O</u>
69 (C ₂ H ₂)	83 (C ₃ H ₄)
95 (C ₄ H ₄)	151 (C ₈ H ₁₂)
108 (C ₅ H ₅)	
123 (C ₆ H ₈)	
134 (C ₇ H ₇)	

Entre paréntesis se expresan las fórmulas del fragmento eliminado en la transición.

T A B L A X I

Transiciones correspondientes a fragmentaciones en dos pasos.-

Fragmentación compuesta	Componentes
$284 \xrightarrow[-]{-175} 109$	$284 \xrightarrow[-]{-133} 151 \xrightarrow[-]{-42} 109$
$284 \xrightarrow[-]{-161} 123$	$284 \xrightarrow[-]{-133} 151 \xrightarrow[-]{-28} 123$
$284 \xrightarrow[-]{-179} 105$	$284 \xrightarrow[-]{-150} 134 \xrightarrow[-]{-29} 105$
$284 \xrightarrow[-]{-189} 95$	$284 \xrightarrow[-]{-149} 135 \xrightarrow[-]{-40} 95$
$284 \xrightarrow[-]{-191} 93$	$284 \xrightarrow[-]{-150} 134 \xrightarrow[-]{-41} 93$
$284 \xrightarrow[-]{-192} 92$	$284 \xrightarrow[-]{-150} 134 \xrightarrow[-]{-42} 92$
$269 \xrightarrow[-]{-92} 177$	$269 \xrightarrow[-]{-28} 241 \xrightarrow[-]{-70} 177$
$215 \xrightarrow[-]{-134} 81$	$215 \xrightarrow[-]{-64} 151 \xrightarrow[-]{-70} 81$
$151 \xrightarrow[-]{-44} 107$	$151 \xrightarrow[-]{-17} 134 \xrightarrow[-]{-27} 107$
$151 \xrightarrow[-]{-56} 95$	$151 \xrightarrow[-]{-16} 135 \xrightarrow[-]{-40} 95$
$151 \xrightarrow[-]{-58} 93$	$151 \xrightarrow[-]{-17} 134 \xrightarrow[-]{-41} 93$
$151 \xrightarrow[-]{-46} 105$	$151 \xrightarrow[-]{-17} 134 \xrightarrow[-]{-29} 105$
$151 \xrightarrow[-]{-60} 91$	$151 \xrightarrow[-]{-17} 134 \xrightarrow[-]{-43} 91$
$151 \xrightarrow[-]{-72} 79$	$151 \xrightarrow[-]{-17} 134 \xrightarrow[-]{-55} 79$
$151 \xrightarrow[-]{-96} 55$	$151 \xrightarrow[-]{-68} 83 \xrightarrow[-]{-28} 55$

fragmentaciones. Por otro lado, Beynon y col. (13) llegan a la conclusión de que tales procesos se reconocen por la forma ancha, que puede llegar a no ser gaussiana, de los correspondientes metastables. Sin embargo, el que un metastable no presente tales características, no significa que los esqueletos de precursor y producto sean idénticos, ya que, como acabamos de indicar, las transposiciones pueden ocurrir independientemente (antes o después) de la fragmentación.

Por consiguiente, resulta útil al construir el diagrama de fragmentación, el tener en cuenta, de una manera cualitativa, la forma y tamaño de los metastables. Nosotros hemos podido comprobar que todas aquellas fragmentaciones que tienen una considerable energía inversa de activación (14), tales como transposiciones, fragmentaciones vía estados de transición cíclicos, o sometidas a asistencia anquímica, van acompañadas de picos metastables intensos (aunque sean estrechos) o anchos (aunque sean débiles).

Uno de los criterios más útiles que se emplean para decidir si dos estructuras iónicas son idénticas, es el de la igualdad, tanto en el número de transiciones metastables que parten de estas estructuras, como en la relación de intensidades de los correspondientes picos metastables. Sin embargo, el valor numérico de estas relaciones depende no sólo de la estructura sino también del contenido energético del ion considerado (15), por lo que discrepancias, incluso considerables, en el valor de estas relaciones, no demuestran una diferencia estruc

tural.

En lo que sigue, se realiza un estudio de los picos más importantes del espectro de ambos triflatos, teniendo en cuenta los conceptos anteriormente expuestos; al mismo tiempo se irá estableciendo el diagrama de fragmentación.

m/e 284.-

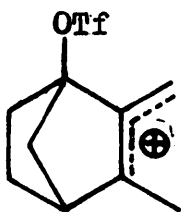
Si se comparan las columnas correspondientes a este pico en las tablas VIII y IX, puede llegarse a la conclusión de que los iones moleculares de ambos triflatos tienen una estructura idéntica, o bien, que la posición relativa de los grupos metileno y gem-dimetilo con respecto al -OTf, no influye apreciablemente en la fragmentación. Sin embargo, además de las fragmentaciones recogidas en las tablas VIII y IX, ambos iones dan lugar a la formación de m/e 269 ($m - CH_3$), 255 ($m - C_2H_5$) y 256 ($m - C_2H_4$), cuyos correspondientes espectros de metastables no se registraron debido a la baja intensidad de estos picos, y a que su relación con M^{+} es obvia. La velocidad de formación de m/e 269 y 255 es muy similar en ambos triflatos (ver tabla VI), por lo que tampoco constituyen una característica diferencial. Sin embargo, el m/e 256 es mucho mayor en el triflato II que en el I. Esta es una de las dos diferencias en el espectro de ambos triflatos, que se ha podido emplear para distinguir entre las estructuras de uno y otro triflato (ver discusión de este pico). Ello supone además, que ambos triflatos no se isomerizan de un modo completo entre sí, o

a alguna otra estructura común, antes de que experimenten cualquier clase de fragmentaciones.

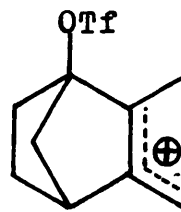
La otra diferencia la constituye el hecho de que la velocidad relativa total de fragmentación (ver última columna de la tabla VI) es mayor para II que para I; estas diferencias se han interpretado en el caso de terpenos isómeros (6), como debidos a una diferencia en la estabilidad de ambos. De acuerdo con ello, el triflato I sería más estable que el II.

m/e 269.-

Se forma por pérdida de CH_3^\bullet , a partir del ion molecular. Friedman y col.(4) demuestran que la pérdida de CH_3^\bullet a partir de canfeno, no va acompañada o precedida de isomerización. Por tanto, III y IV serán las estructuras resultantes de la pérdida de un radical metilo a partir de I y II respectivamente.



III

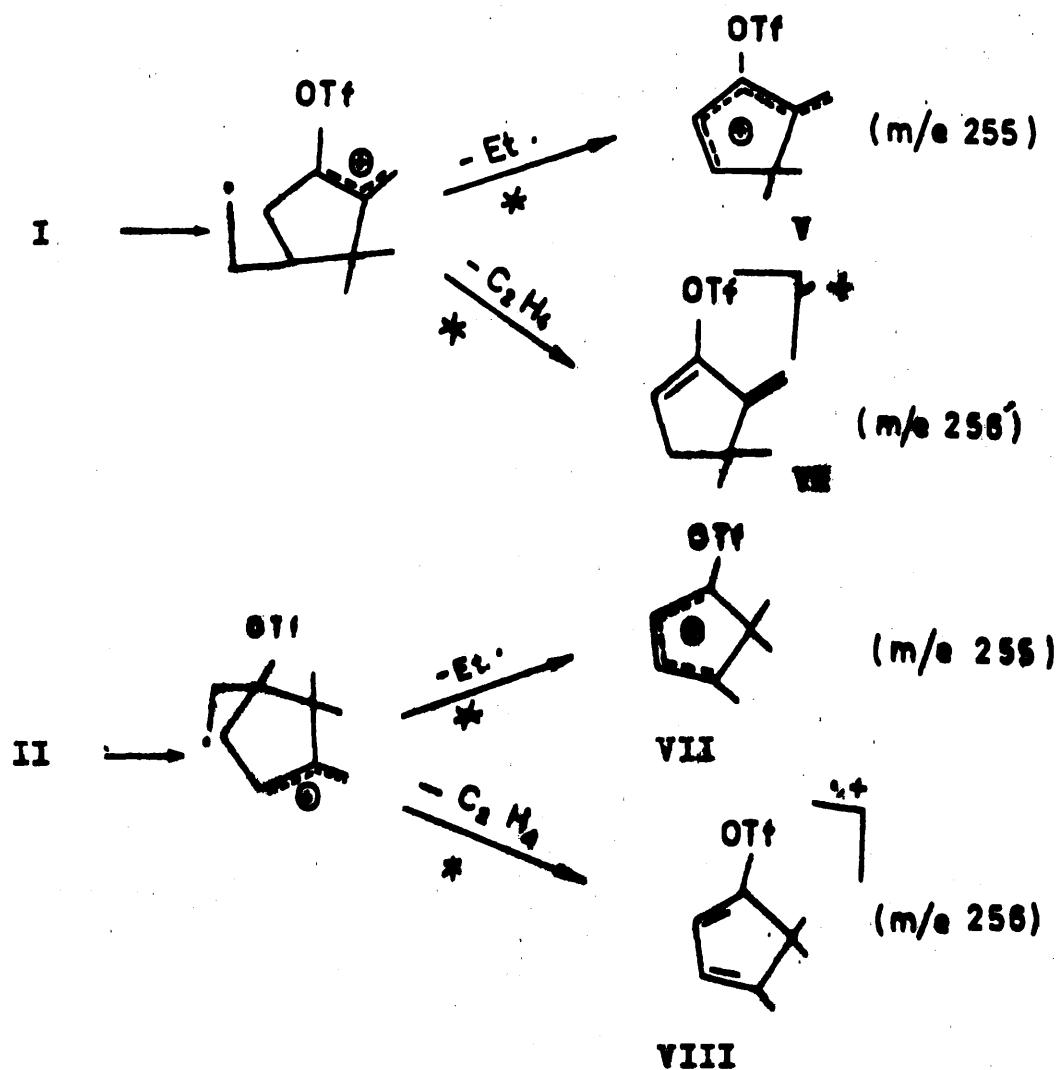


IV

Como es de esperar, ambos triflatos producen el ion m/e 269 a una velocidad relativa muy similar.

m/e 256 y 255.-

Estos picos se forman por pérdida de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ y $\text{CH}_3-\text{CH}_2^\bullet$, a partir del ion molecular. El m/e 256 representa una de las características diferenciales más importantes de ambos triflatos (ver pico a m/e 284), ya que es muy débil en el caso de I, mientras que en el espectro de II tiene una intensidad similar a la de m/e 255 (ver tabla VI). De acuerdo con Friedman y col. (4), la pérdida de radical etilo por el canfano no va precedida o acompañada de isomerizaciones de esqueleto. Se puede entonces formular el siguiente mecanismo de formación:



El hecho de que II pierda con mayor facilidad etileno que I, se explica por la mayor facilidad de homolisis de un enlace α con respecto a un heteroátomo.

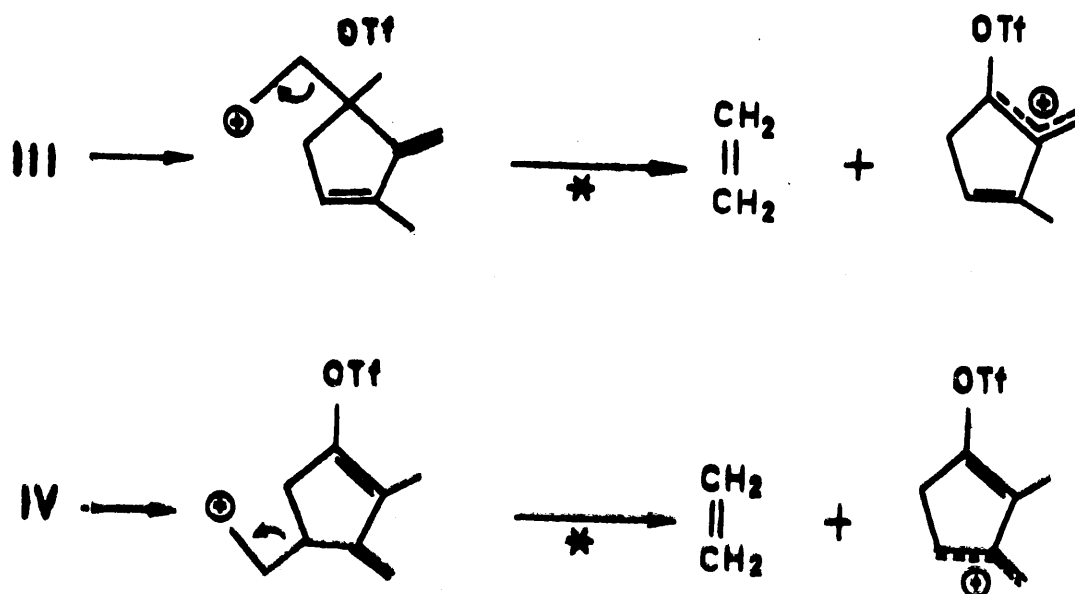
m/e 242 y 241.-

Según Friedman y col. (4), la pérdida de 43 unidades a partir del ion molecular del canfeno, va precedida de una profunda isomerización de esqueleto. Entre otras, proponen una estructura de dihidrotropilio, para el ion resultante. En nuestro caso, la observación de las características del pico metastable correspondiente a esta transición, confirma la suposición de Friedman de que la transposición se realice antes de la fragmentación. Por analogía con el canfeno, podría formularse la estructura IX para los iones m/e 241 resultantes de la pérdida de 43 unidades a partir de los iones moleculares de I y II, y la X para el m/e 242, formado a partir del ion molecular de ambos triflatos, por pérdida de 42 unidades.



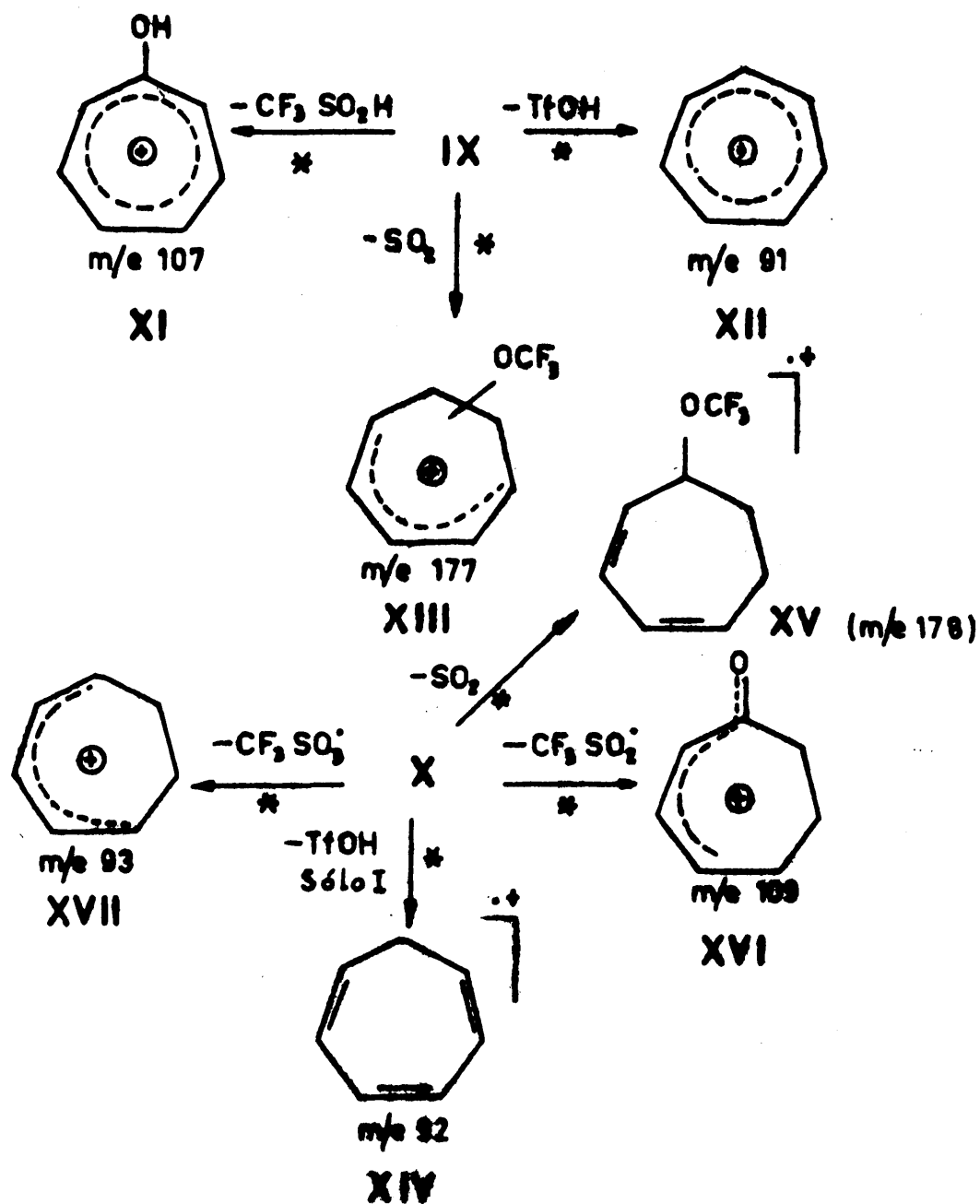
El pico a m/e 241 también se forma a partir del

m/e 269, por pérdida de $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Este proceso es común a muchos terpenos bicíclicos, como demuestran Ryhage y col. (5), puede formularse como una fragmentación tipo β , de acuerdo con las características del metastable.



Las posteriores fragmentaciones de m/e 242 y 241 se explican mejor admitiendo para ellos las estructuras IX y X.

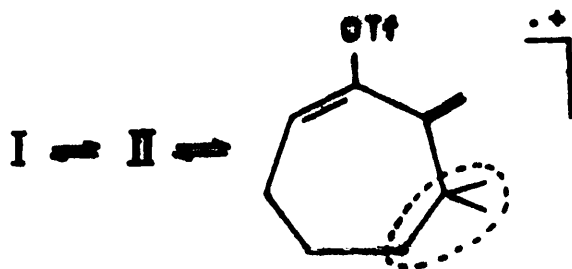
Sin embargo, parece existir una diferencia estructural o energética entre los picos a m/e 242, procedentes de ambos triflatos, ya que falta el metastable de la transición $\text{m/e } 242 \longrightarrow \text{m/e } 92$, en el caso del triflato II.



m/e 228.-

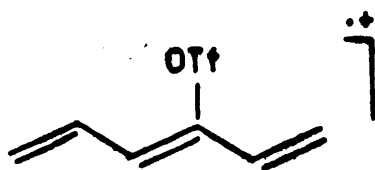
Se origina por pérdida de C_4H_8 a partir del ion molecular. Según el estudio de Friedman y col. (4) sobre esta fragmentación, llevado a cabo con canfeno marcado

con ^{13}C en el carbono 8, la pérdida de C_4H_8 va precedida de isomerización de esqueleto, ya que un 34 % de ^{13}C se pierde con C_4H_8 . En nuestro caso, se observa que ambos triflatos pierden C_4H_8 a velocidades comparables. Estos resultados experimentales pueden explicarse admitiendo un equilibrio del tipo:



el cual se establecería de un modo más o menos completo, antes de la formación del fragmento C_4H_8 , ya que el correspondiente metastable es débil y estrecho. Esta fragmentación, precedida de equilibración, sería la más importante que experimentase la fracción de iones moleculares de I y II formados con gran exceso energético; por el contrario, la pérdida de los radicales metilo y etilo, que, como hemos visto, transcurre sin isomerización previa, constituiría un modo de fragmentación de los iones moleculares de baja energía.

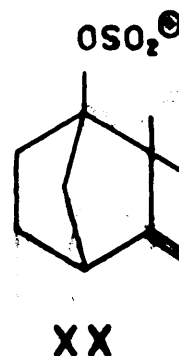
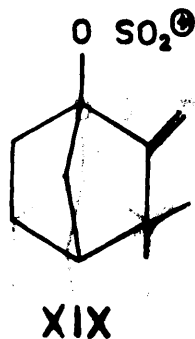
No se conoce con exactitud la estructura resultante de la pérdida de C_4H_8 . Parece probable que se trate de XVIII.



XVIII

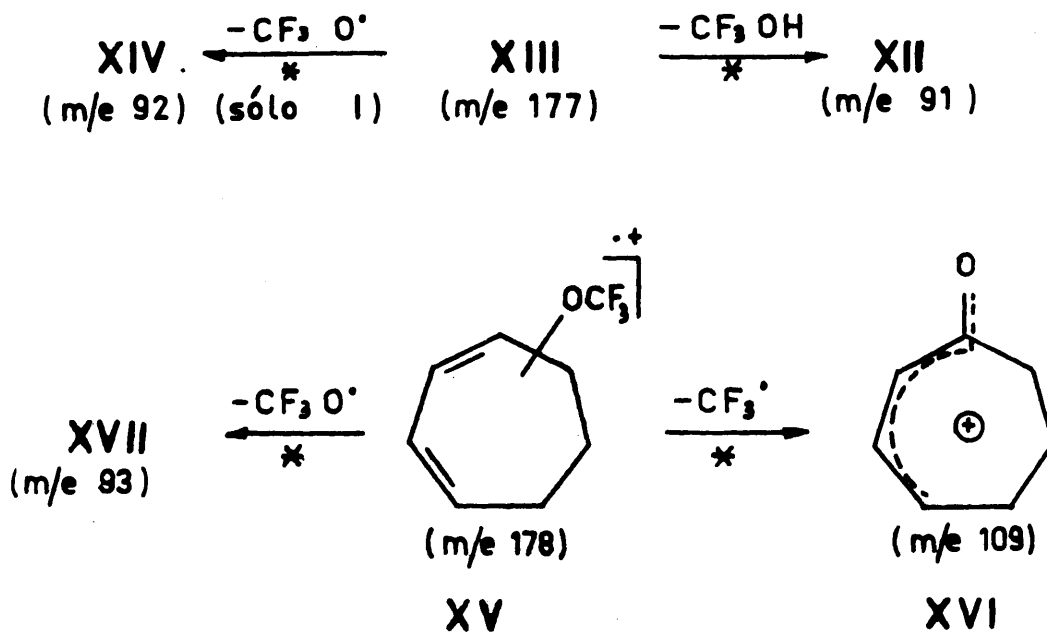
m/e 215.-

Es muy débil en ambos triflatos, por lo que no se pudo determinar su masa exacta. Puede originarse tanto de la pérdida de CF_3^\bullet como de un fragmento en C_5 (como en el caso del canfeno), a partir del ion molecular. Parte, al menos, debe originarse por pérdida del radical trifluórmethyl, ya que el m/e 215 elimina SO_2 para dar lugar a m/e 151 (ver este pico). El m/e 215 aparece también como precursor de m/e 81. Este pico (ver discusión correspondiente) es un duplete $\text{C}_6\text{H}_9 + \text{C}_5\text{H}_5\text{O}$. Es prácticamente imposible que un hipotético componente del m/e 215 de fórmula $(\text{CF}_3-\text{SO}_3-\text{C}_5\text{H}_6)^+$ pueda dar lugar a ninguno de los isóbaros de m/e 81 por pérdida de 134 unidades, que corresponde a $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{H}$. Ha de ser, por tanto, el componente $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OSO}_2)^{+3}$ el que explique la formación de m/e 81 (C_6H_9) a partir de m/e 215, probablemente vía m/e 151 (ver tabla XI). Resulta muy probable, por tanto, que el componente principal (tal vez único) de m/e 215 sea XIX para el triflato I y XX para el II.



m/e 178 y 177.-

Se forman por pérdida de SO_2 , a partir de m/e 242 y m/e 241. Sus estructuras y procesos de fragmentación son los siguientes:

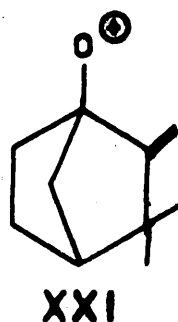


Como es bien sabido, la pérdida de un radical por un catión, para dar lugar a un radical-catión, es un pro

ceso muy endotérmico. El ion m/e 177 del triflato I parece formarse con un contenido energético mayor que el del triflato II, ya que sólo en el primer caso se encuentra metastable para la transición m/e 177 \longrightarrow m/e 92.

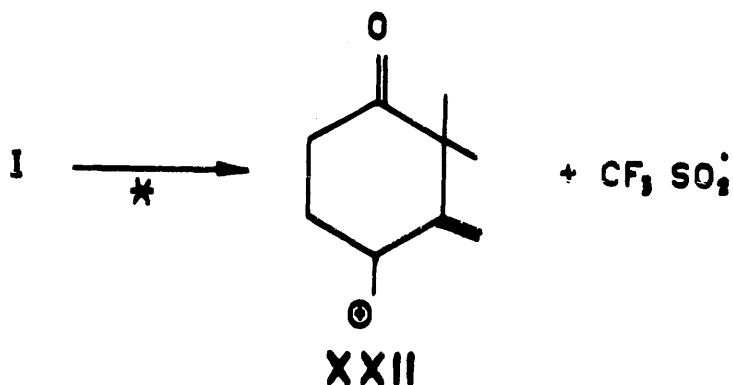
m/e 151.-

Sus precursores son el ion molecular y el m/e 215, por pérdida, respectivamente, de 133 unidades ($\text{CF}_3\text{SO}_2^\bullet$) y 64 unidades (SO_2). Es, por tanto, inmediato pensar en una estructura tipo catión alcoxi (XXI para el triflato I).



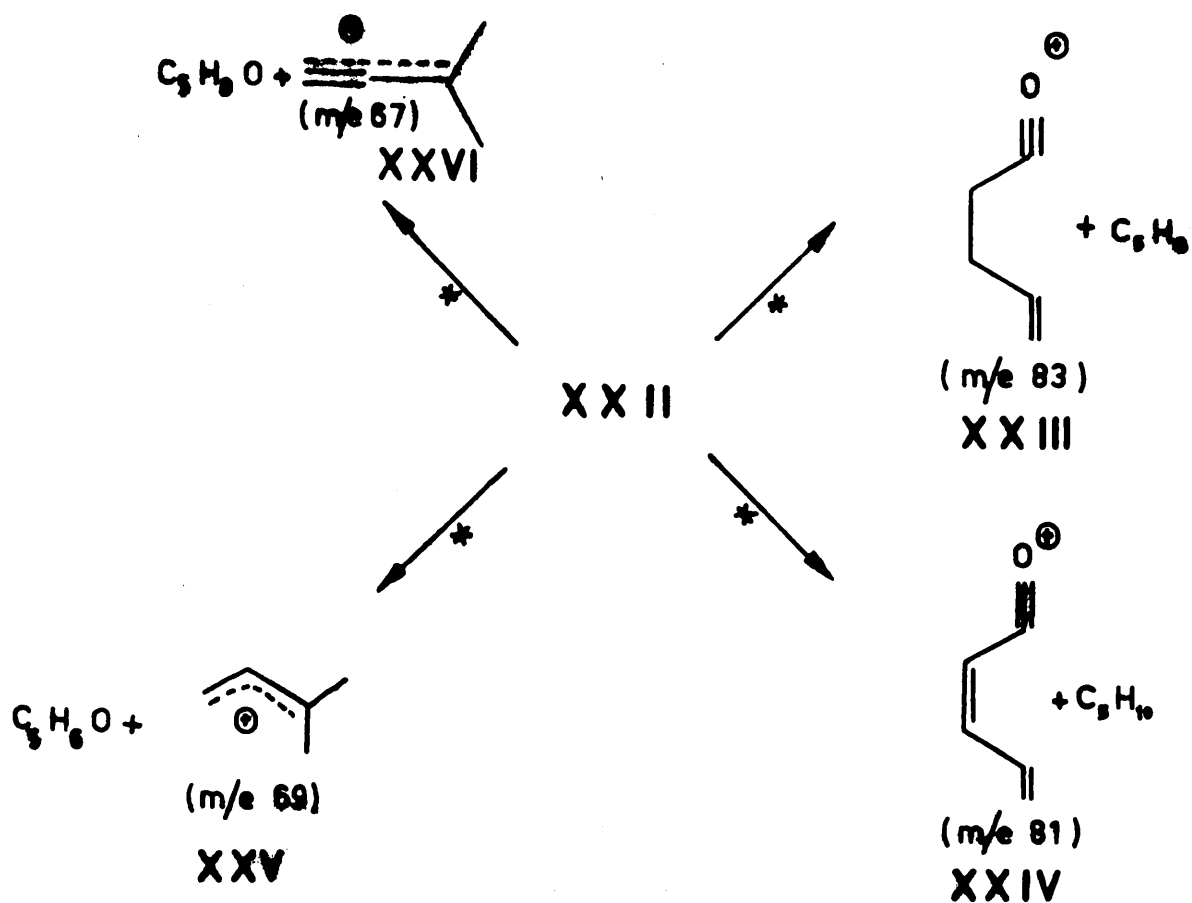
En apoyo de esta estructura está el hecho de que m/e 151 pierde oxígeno para dar m/e 135. Sin embargo, según Cooks y col. (16), y Truce y col. (7), ni los tosila^{tos} ni los alcanosulfonatos de alquilo dan picos correspondientes a la pérdida de R-SO_2^\bullet , a menos que exista una asistencia anquímica para ello. Además, el metastable correspondiente a la transición 284 \longrightarrow 151, es demasiado intenso como para corresponder a una fragmentación sencilla. Por tanto, hemos de concluir que, si bien estructu-

ras tipo XXI pueden ser aplicables a los iones resultantes de la pérdida de SO_2 por el m/e 215 (metastable débil y estrecho), el ion formado a partir del ion molecular (probablemente la mayor parte de m/e 151), ha de tener una estructura monocíclica; la posterior fragmentación de m/e 151 puede explicarse admitiendo que la asistancia anquímica resulta de la apertura del puente metilénico. Así, para el triflato II, la formación de m/e 151 podría formularse de la siguiente manera:

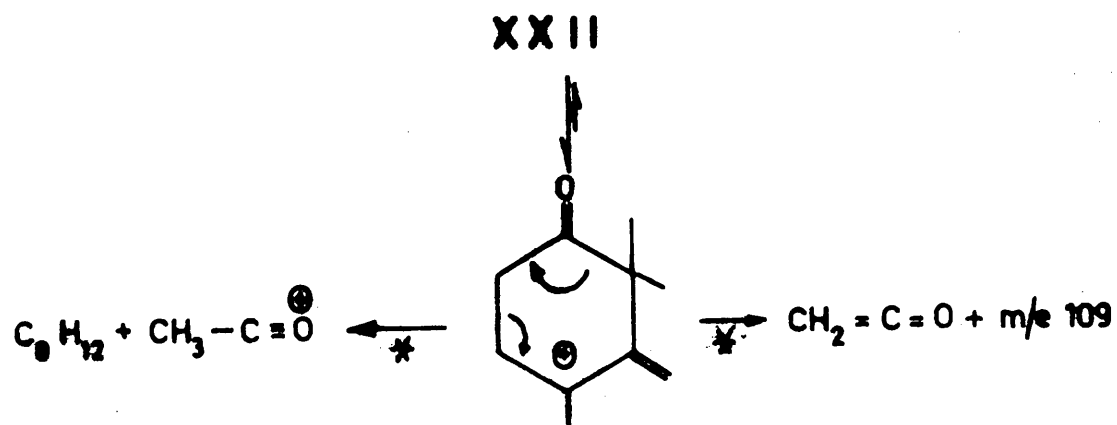


Las fragmentaciones de m/e 151 pueden clasificarse dentro de los siguientes tipos:

- a).- Fragmentación β , con diversos grados de transferencia de hidrógeno:



b).- Isomerización y fragmentación β , con y sin transferencia de hidrógeno (ver tabla X):

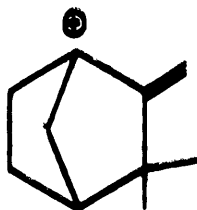


c).- Eliminación de CO para dar m/e 123. Los iones moleculares de cetonas cíclicas (17), dan lugar a fragmentaciones similares a las b) y c), ambas son de gran interés, al revelar la naturaleza carbonílica de los iones m/e 151.

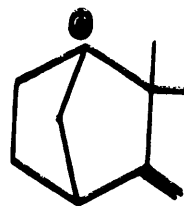
d).- El resto de las fragmentaciones de m/e 151, que aparecen en las tablas VIII y IX, pueden explicarse como procesos en dos pasos (ver tabla XI).

m/e 135.-

La formación de m/e 135 a partir de las estructuras tipo XXI de m/e 151, transcurre sin isomerizaciones, a la vista de las características del correspondiente metastable en ambos triflatos; los m/e 135 tendrían entonces las estructuras XXVII y XXVIII.



XXVII



XXVIII

Debido a la falta de planaridad, ambos han de ser bastante inestables, siendo de esperar, de acuerdo con

la Q.E.T. (18), que el pico m/e 135 fuese poco intenso. Por el contrario, se observa que en ambos triflatos los picos m/e 135 son de los más importantes del espectro. Es de esperar, por tanto, que los iones m/e 135 que se forman a partir de su otro precursor, el ion molecular, tengan una estructura más estable. En efecto, el correspondiente metastable, muy fuerte y ancho, delata claramente una fragmentación con transposición, pudiendo consistir ésta en la ruptura de uno de los ciclos; en este caso no podemos aventurar cual de ellos sea, ya que la posterior fragmentación de m/e 135 es poco específica, dando lugar a picos típicos de terpenos y cicloalcanos, aunque el m/e 95 también se encuentra en el espectro de los hidrocarburos aromáticos.

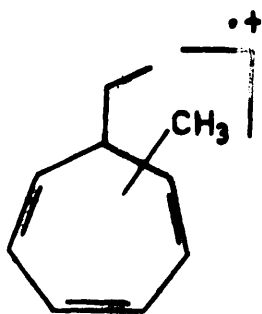
m/e 134.-

Los espectros de masas de todos los hidrocarburos C_7H_8 estudiados hasta la fecha, son muy parecidos entre sí, independientemente de la estructura de sus esqueletos hidrocarbonados (19). Así, el espectro del espiro-[2,4]-heptadieno-1,3 es muy parecido al del norbornadieno, y ambos al del tolueno. Estos resultados, junto con otros referentes al marcaje isotópico (20), se explican admitiendo la isomerización (antes de que se verifique cualquier fragmentación), a una estructura común cicloheptatriénica.

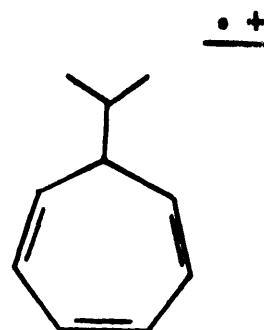
Una situación análoga, aunque no tan acusada (ni estudiada), se encuentra en el caso de los hidrocarburos $C_{10}H_{14}$ (m/e 134). De ello podría constituir un ejemplo

la comparación de las filas <134 de ambos triflatos, en tre sí y con la del p-cimeno, de la tabla VI. A este respecto, resulta de gran interés el hecho de que en los tres casos se presenten los mismos picos correspondientes a iones con doble carga, a masa no entera, (ver columna OTROS PICOS). También puede llegarse a la conclusión de que los m/e 134, en los tres casos, tienen una estructura idéntica o muy similar, comparando sus espectros de metastables (tablas VIII y IX).

Teniendo en cuenta esta similitud de comportamiento, se puede suponer que el pico m/e 134, en los tres casos, sea una mezcla de estructuras cicloheptatriénicas. La posterior fragmentación del ion m/e 134 se explica sin dificultad admitiendo que éstas son XXIX y XXX.



XXIX



XXX

Prueba a favor de XXIX, la constituyen las pérdidas de $C_2H_5^+$ y $C_2H_3^+$. A favor de XXX, las de $C_3H_7^+$, $C_3H_6^+$ y $C_3H_5^+$.

El resto de las numerosas fragmentaciones, todas

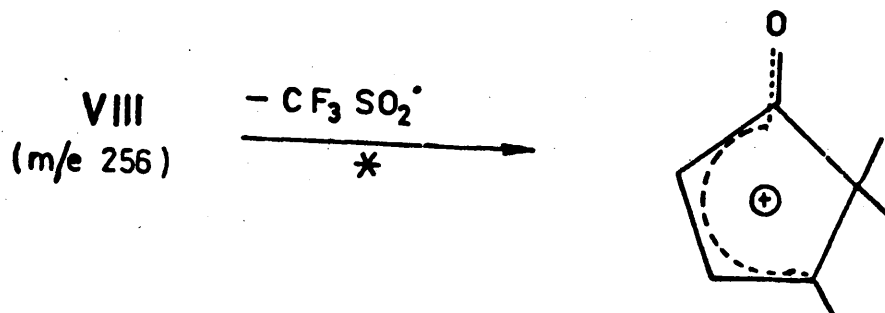
ellas típicas de los alquilbencenos (21), son menos específicas, pudiéndose explicar a partir de ambas estructuras.

Las variaciones en las relaciones de intensidad de los distintos picos formados a partir de m/e 134 en los tres casos, pueden explicarse como debidos a variaciones en poblaciones y energías de las estructuras constituyentes, de acuerdo con sus precursores. Hay que tener en cuenta también, que muchos de estos picos tienen otros precursores además de m/e 134, en el caso de los triflatos I y II (ver tablas VIII y IX).

m/e 123.-

La composición de m/e 123 formado a partir del triflato I es distinta de la del triflato II, ya que el primero es prácticamente un singlete (C_9H_{15}) (ver tabla VII) mientras que el segundo es un duplete ($C_9H_{15} + C_8H_{11}O$).

Sus precursores son el m/e 151 y el m/e 256. El m/e 256 ha de ser el precursor del componente $C_8H_{11}O$, ya que este pico es muy débil en el triflato I:



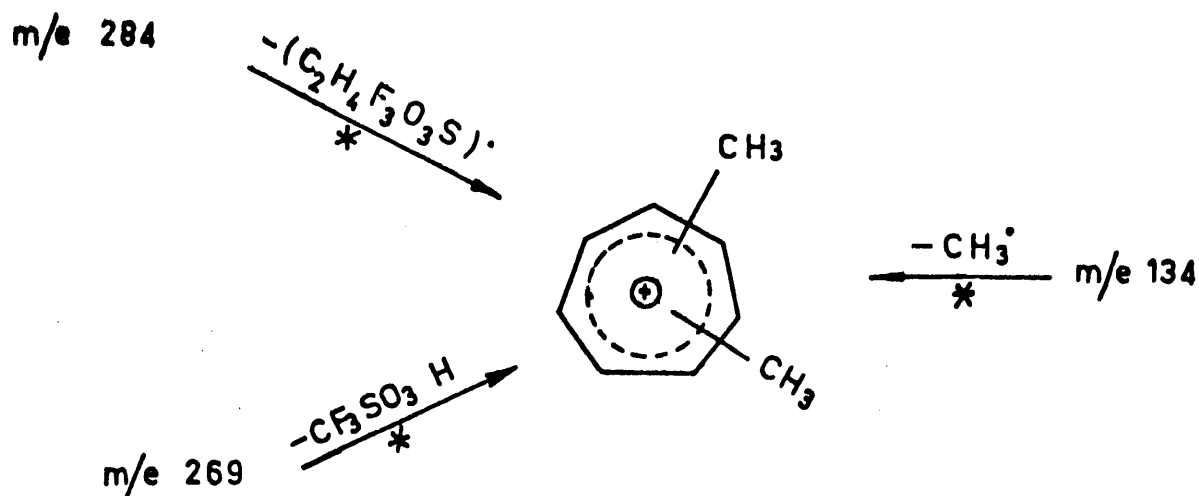
Este proceso no consiste en una fragmentación sencilla (el correspondiente metastable es fuerte y ancho), ya que los dos dobles enlaces prestan una asistencia anquímica.

El componente C_9H_{15} se forma, casi exclusivamente, a partir de m/e 151, por pérdida de CO. A pesar de la probada diferencia entre los m/e 123 de ambos triflatos, los dos dan lugar a espectros de metastables muy similares. Este resultado, un tanto sorprendente, puede explicarse admitiendo que la mayor parte de las fragmentaciones proceden del componente principal, C_9H_{15} .

Ni la formación de C_9H_{15} , ni su posterior fragmentación, son lo suficientemente específicos como para poder asignarle una estructura determinada.

m/e 119.-

Se trata indiscutiblemente del catión dimetiltropilio. Su estructura y modos de formación aparecen en el siguiente esquema:

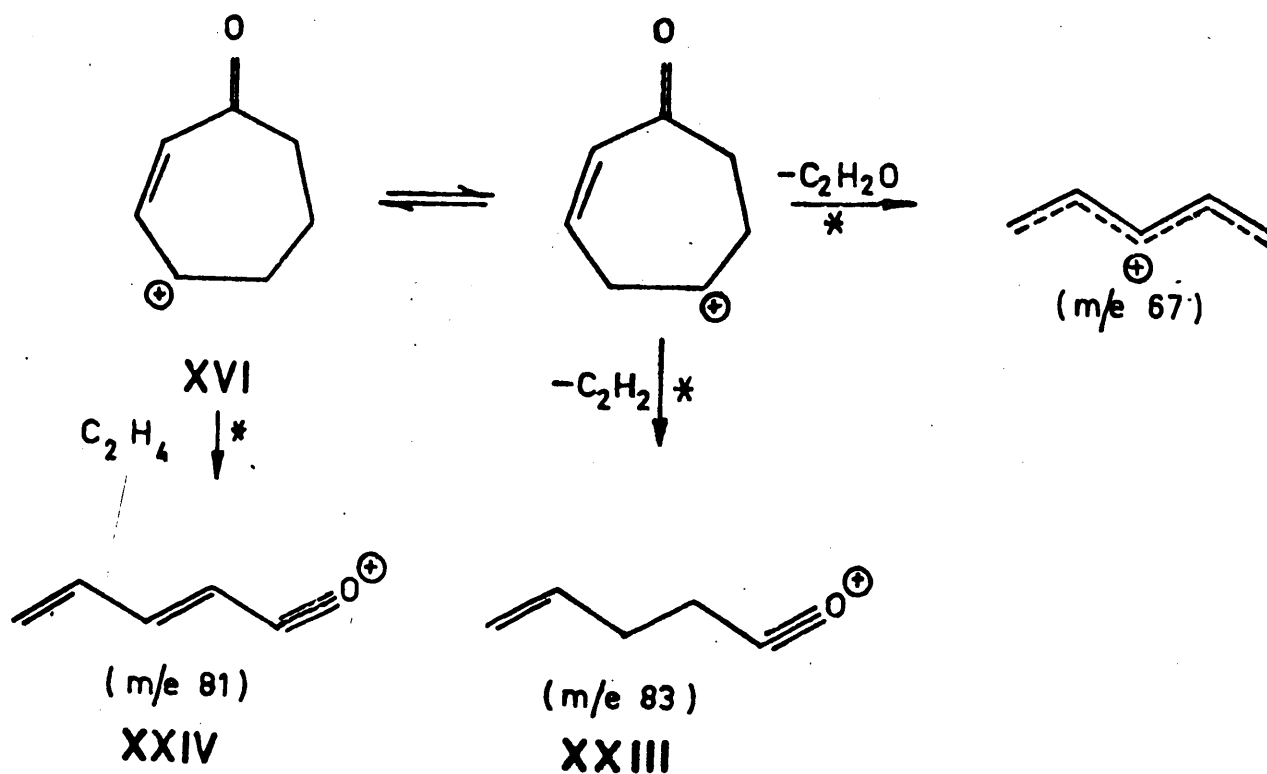


Por analogía con los alquilbencenos, cabe esperar que el más importante de los tres sea a partir de m/e 134. Los otros dos procesos exigen una profunda isomerización de esqueleto, cuya causa tal vez resida en la estabilidad de m/e 119. Por fragmentación da lugar a una serie de picos característicos de los alquilbencenos.

m/e 109.-

Duplete integrado por C_7H_9O y C_8H_{13} (ver tabla VII). El componente C_7H_9O se forma a partir de m/e 242 y m/e 178 (ver estos picos). Por su parte, el isóbaro C_8H_{13} , de estructura desconocida, parece formarse a partir del resto de los precursores.

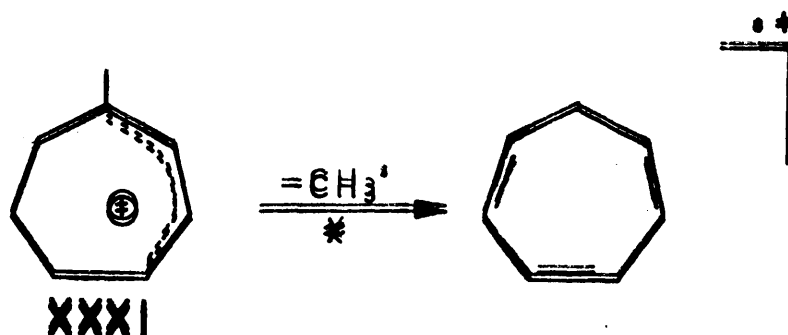
La posterior fragmentación de C_7H_9O (XVI), es la siguiente:



Las otras fragmentaciones de m/e 109 consisten en la pérdida de metileno, para dar m/e 95, y de aleno para dar m/e 69. Mientras que la pérdida de metileno es un proceso muy poco específico y frecuente, la de aleno se explica mejor a partir del componente C_8H_{13} .

m/e 107.-

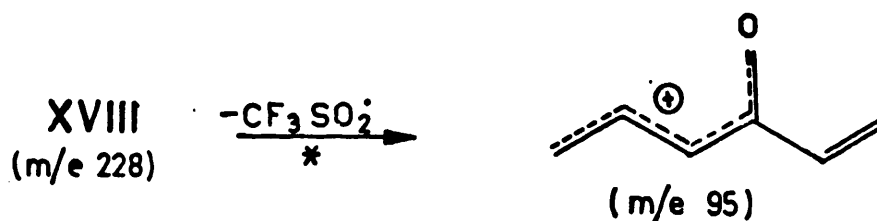
Duplete: $C_8H_{11} + C_7H_7O$. El componente C_7H_7O , es el conocido catión hidroxitropilio, como lo demuestra su posterior pérdida de CO. Se forma a partir de m/e 241 (III). A su vez, C_8H_{11} se forma a partir de m/e 151, en un proceso en dos pasos vía m/e 134 (ver tabla XI). También por pérdida de un átomo de oxígeno a partir del m/e 123, en un proceso análogo a la formación de m/e 135 a partir de m/e 151. No se conoce exactamente la estructura principal de C_8H_{11} . Para este tipo de iones, Thomas y col. (6) proponen la XXXI. La posterior fragmentación de este ion consiste en la pérdida de CH_3 :



m/e 95.-

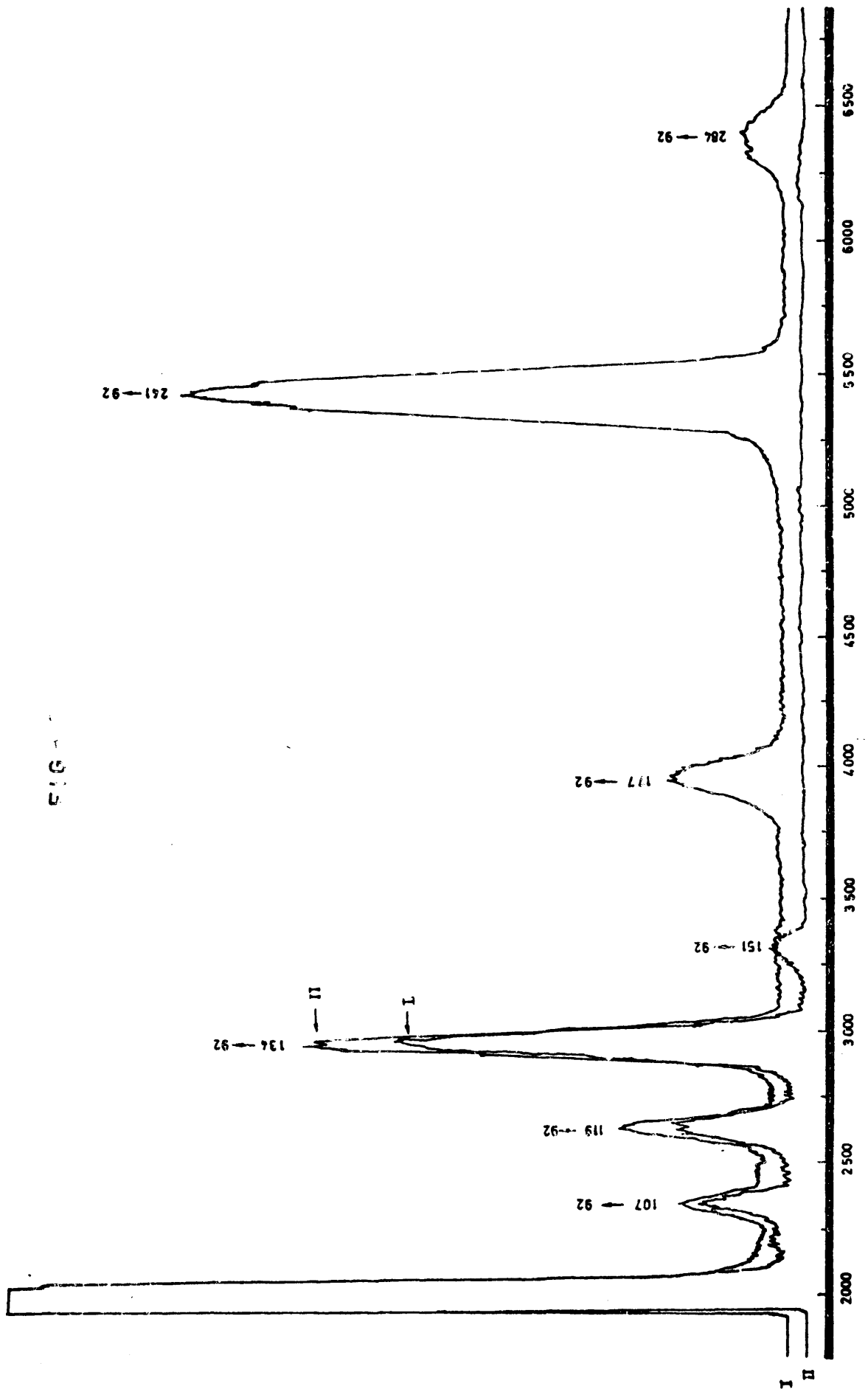
Es un duplete constituido por C_6H_7O y C_7H_{11} . Este último, cuya estructura no se conoce con seguridad, es muy corriente en el espectro de terpenos (6). Se observa un metastable correspondiente a su fragmentación para dar m/e 43 (C_3H_7) (ver tabla X).

El componente C_6H_7O se forma por pérdida de CF_3SO_2 a partir de m/e 228:

m/e 92.-

Este ion es muy frecuente en los espectros de terpenos e hidrocarburos aromáticos. Se le atribuye estructura de cicloheptatrieno (22). El motivo de incluirlo en tre los picos de interés, se debe a que su espectro de metastables es único, en el sentido de que se aprecian diferencias considerables entre ambos triflatos (ver fig. 1), que consisten en:

- a).- El correspondiente al triflato II muestra me tastables intensos para las transiciones



0.5

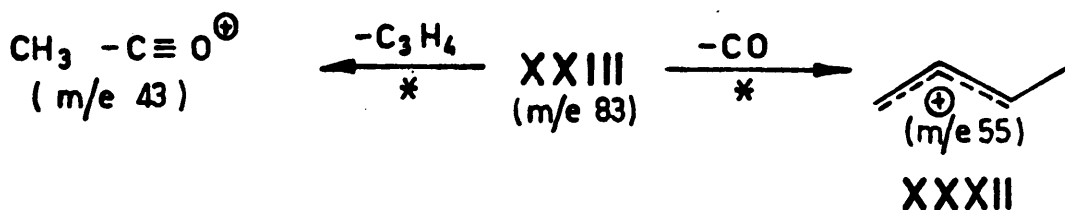
241 \longrightarrow 82, y 177 \longrightarrow 91, mientras que tales picos no aparecen en el del triflato I.

b).- El metastable de la transición 284 \longrightarrow 92 (probablemente un proceso en dos pasos) aparece desplazado a menor voltaje en el triflato I.

El significado de estas diferencias se ha discutido con anterioridad.

m/e 83.-

Duplete constituido por C_5H_7O y C_6H_{11} . El primero se forma a partir de m/e 151 y 109 (ver discusión de estos picos). Su naturaleza carbonílica se manifiesta en las siguientes reacciones de fragmentación (ver tbl. X):

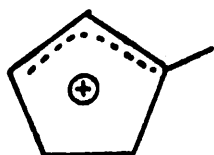


El componente minoritario, C_6H_{11} , se forma a partir de m/e 134. Es común en los espectros de alquilbenzenos, aunque de baja intensidad.

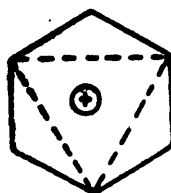
m/e 81.-

Se trata de un duplete, $C_6H_9 + C_5H_5O$. Este último se origina a partir de m/e 151 y 109, en procesos paralelos a los de formación de m/e 83 (C_5H_7O). Elimina CO para dar m/e 53.

El componente principal es C_6H_9 , formándose a partir de m/e 123 y 134. Thomas y col.(6) proponen para estos iones la estructura XXXIII. Sin embargo, Winters y col. (23) estudian los iones C_6H_9 formados a partir de diversos precursores, llegando a la conclusión de que todos ellos tienen la estructura común XXXIV.



XXXIII



XXXIV

m/e 69.-

Es un triplete formado por CF_3 , C_4H_5O y C_5H_9 . CF_3 parece formarse únicamente a partir del ion molecular, en un proceso de competencia de carga con m/e 215.

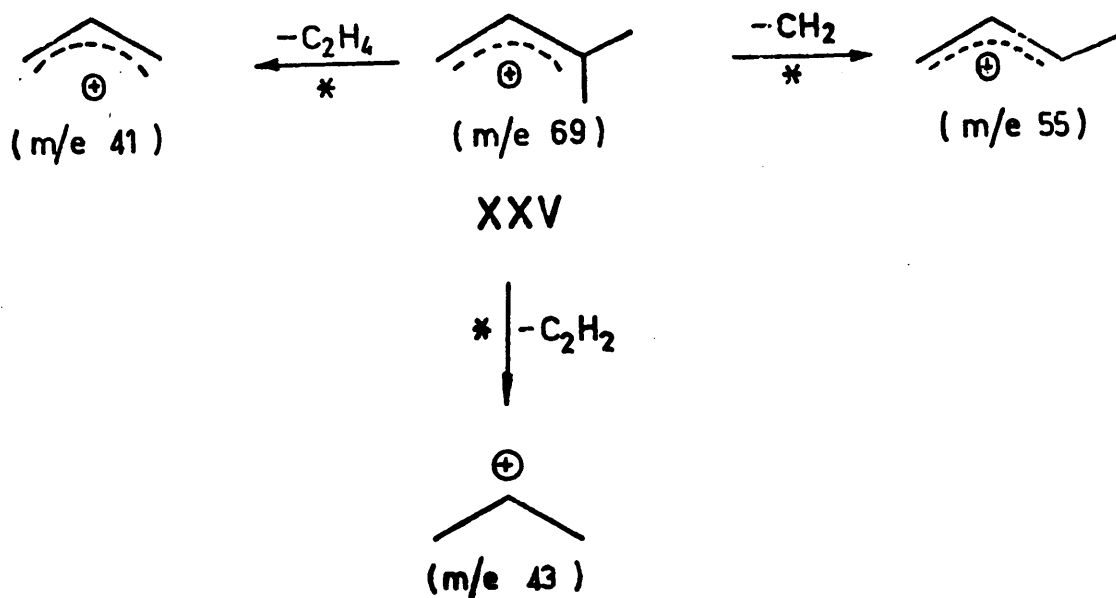
C_4H_5O , presente en ambos triflatos, ha de originarse a partir de m/e 109, ya que el otro precursor de m/e

69 que contiene oxígeno, el m/e 123, es muy débil en el triflato I.



El componente más abundante, C_5H_9 , se encuentra en los espectros de terpenos y cicloalcanos en general, pero no en los alquilbencenos. Stevenson (24) estudió su formación a partir de ^{13}C -metilciclopentano, llegando a la conclusión de que tiene estructura abierta. Por su parte, Thomas y col. (6) proponen la estructura XXV (ver pico a m/e 151). De los precursores encontrados para el m/e 69 (ver tablas VIII y IX), sólo el m/e 95 se encuentra descrito como tal en la bibliografía consultada (6).

Su posterior fragmentación es la siguiente:



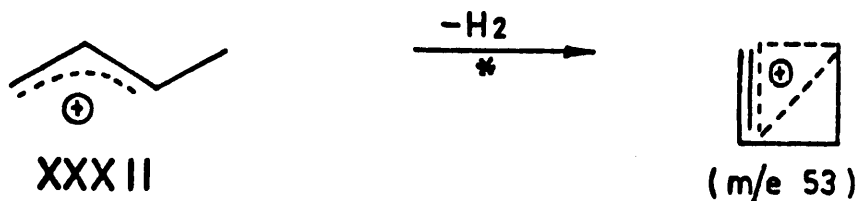
La pérdida de metileno se observó también por Ryhage y col. (5), la de etileno por Friedman y col. (4); la de acetileno no está descrita.

m/e 55.-

Duplete constituido por C_3H_3O y C_4H_7 . En este caso no se ha podido hacer, con seguridad, una asignación de precursores a cada uno de los isóbaros. C_3H_3O parece formarse a partir de m/e 95 (C_6H_7O), mientras que el resto de los precursores dan lugar a C_4H_7 .

No conocemos exactamente la estructura de C_3H_3O . Por lo que respecta a C_4H_7 , Thomas y col. (6) proponen la XXXII (ver pico a m/e 83).

Se observa la transición m/e 55 \longrightarrow m/e 53; puesto que m/e 53 es un singlete, la pérdida de hidrógeno ha de experimentarla C_4H_7 . La estructura más estable de m/e 53 sería la de catión biciclobutenonio (homopropargilo):



Otros picos.-

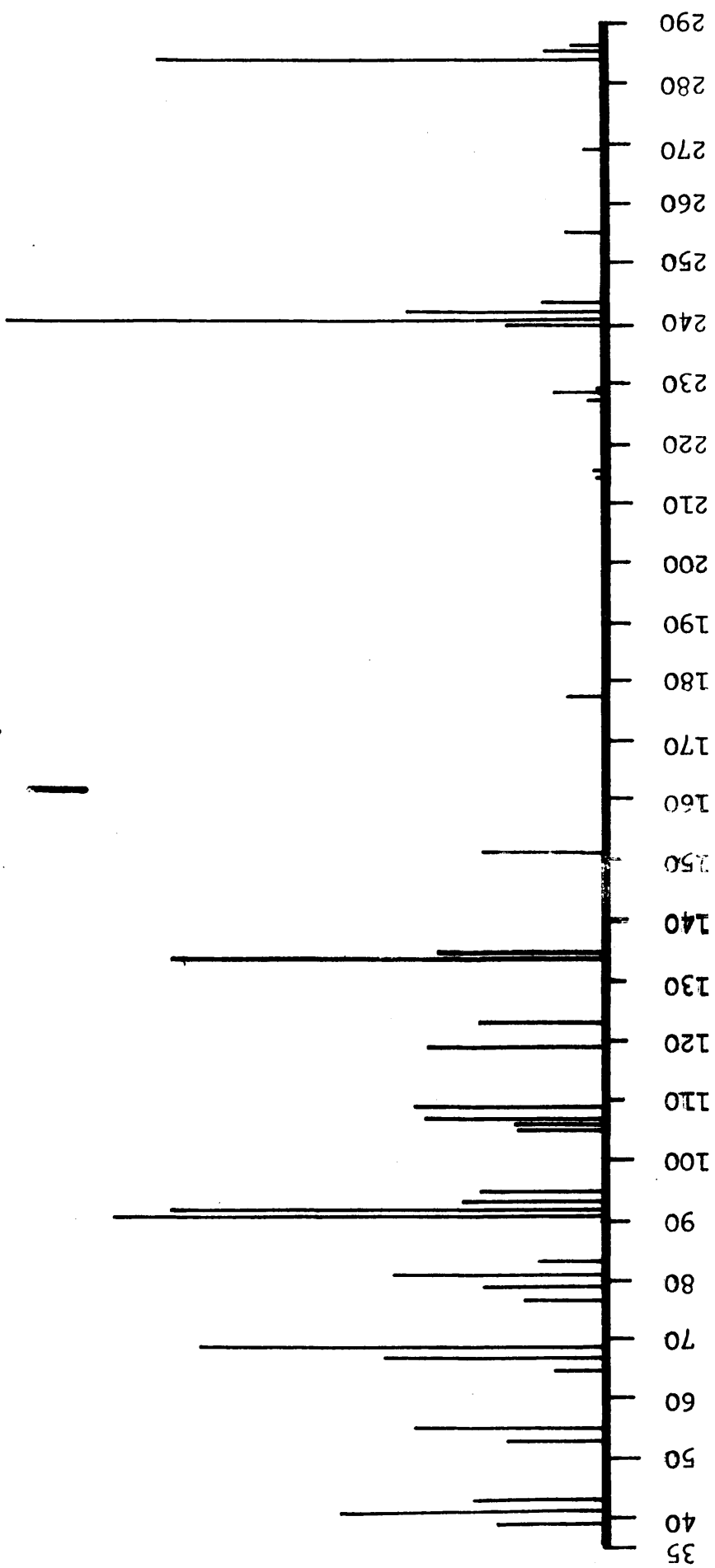
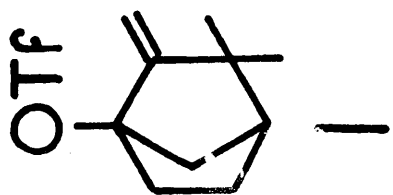
Los picos a m/e 202, 191 y 164 aparecen como precursores en las tablas VIII y IX. Su intensidad es, sin embargo, demasiado baja como para poder aplicar alta resolución y, con ello, determinar su fórmula molecular. Tampoco se pudo registrar su espectro de metastables. A causa de ello, no se pudo determinar su estructura.

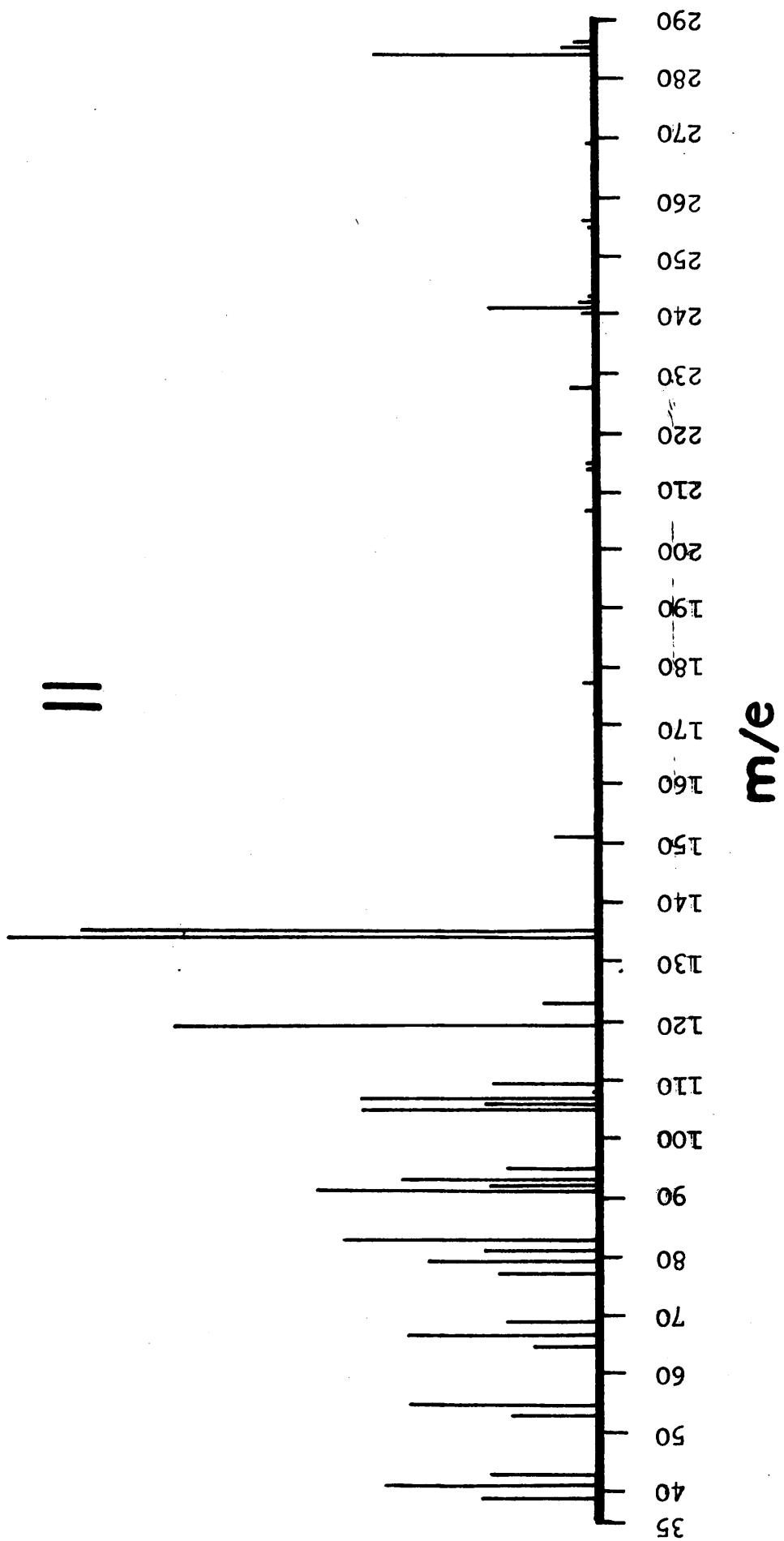
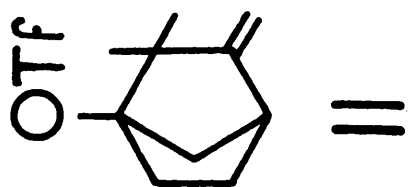
Condiciones experimentales.-

Los espectros de masas normales y de metastables se registraron en un aparato Varian MAT 711, empleando las siguientes condiciones:

Temperatura fuente:	150°C
Sistema de inyección indirecta:	150°C
Energía electrónica:	100 e.V. (0,8 mA)

La estabilidad térmica de los productos estudiados, permite mantenerlos en la cámara de inyección indirecta durante cinco horas, sin que se presenten variaciones en el espectro.

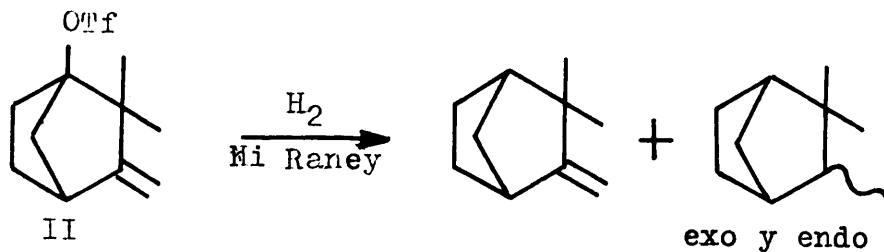
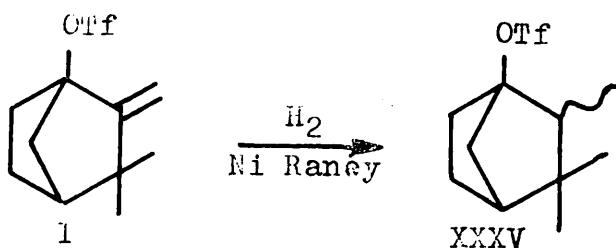
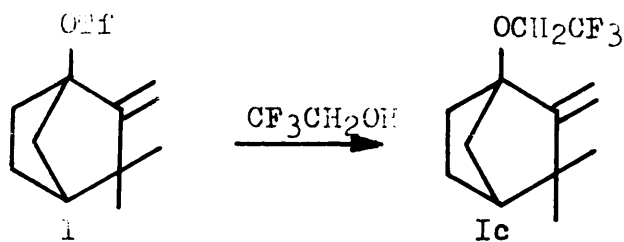




Espectros de masas de otros productos.-

Se han realizado también los espectros de masas de Ia, Ib, IIa, IIb, 2,2- y 3,3-dimetilciclobutanonas, que se exponen más adelante.

La espectrometría de masas acoplada a la cromatografía de gases nos ha servido para identificar los productos de las siguientes reacciones:

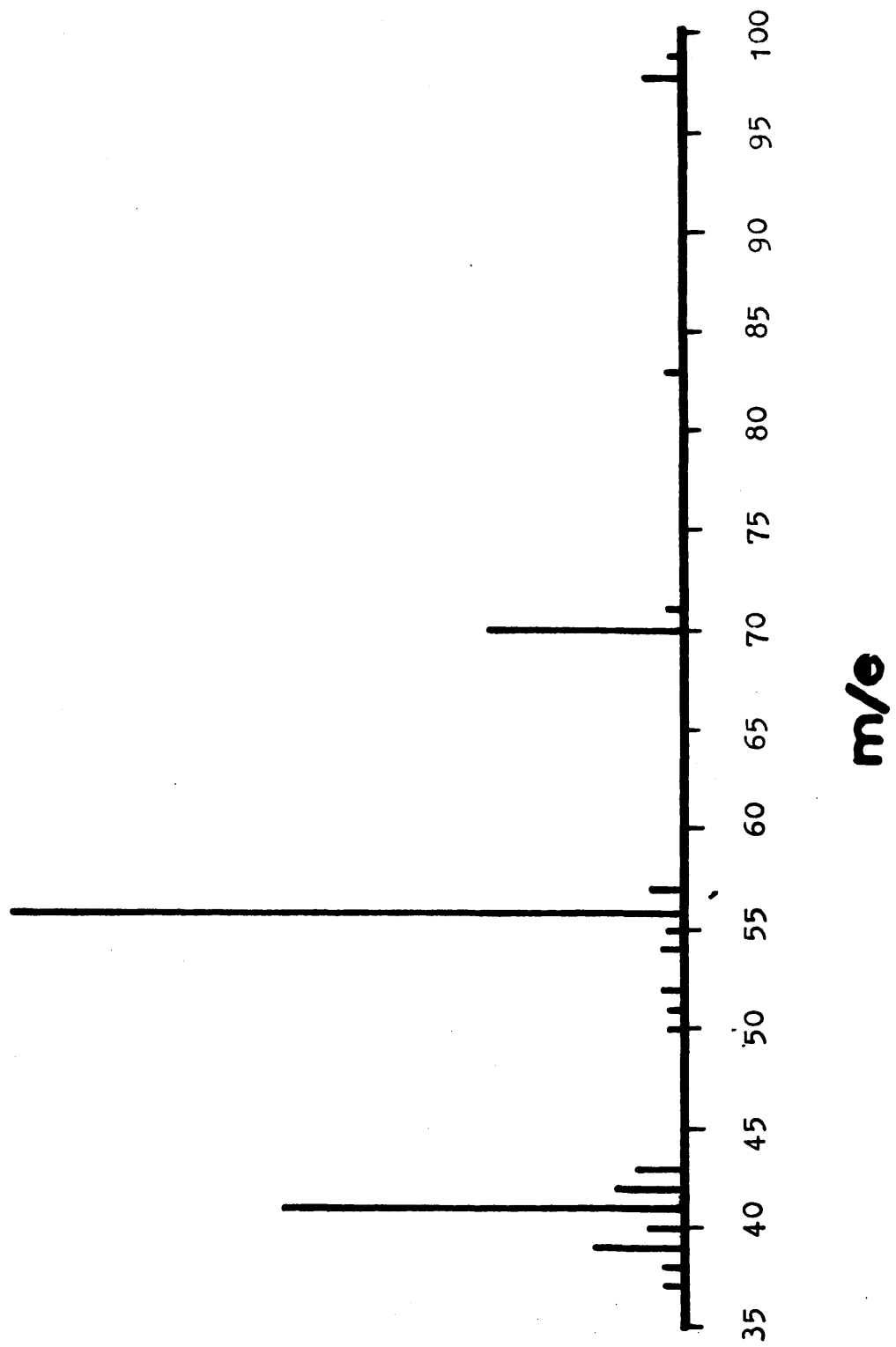
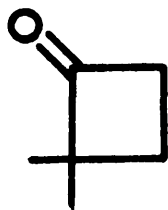


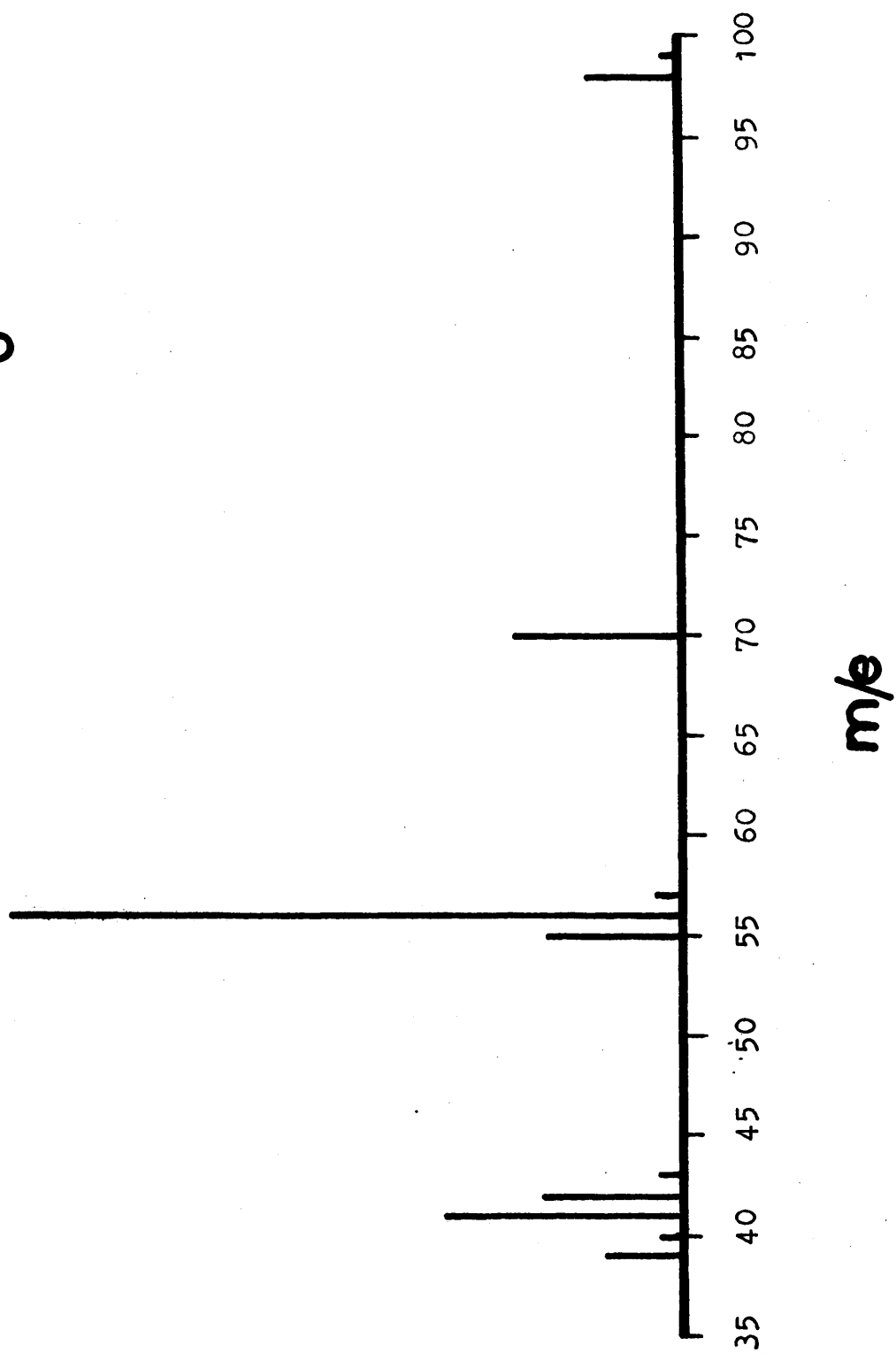
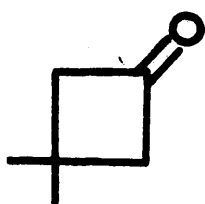
En el caso de la hidrogenolisis de **II**, se identi-

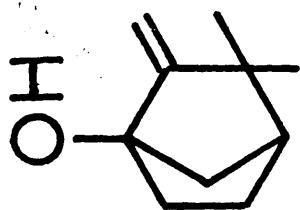
ficaron los productos por comparación con los espectros descritos (6).

Los espectros de Ic y XXXV también se recogen a continuación.

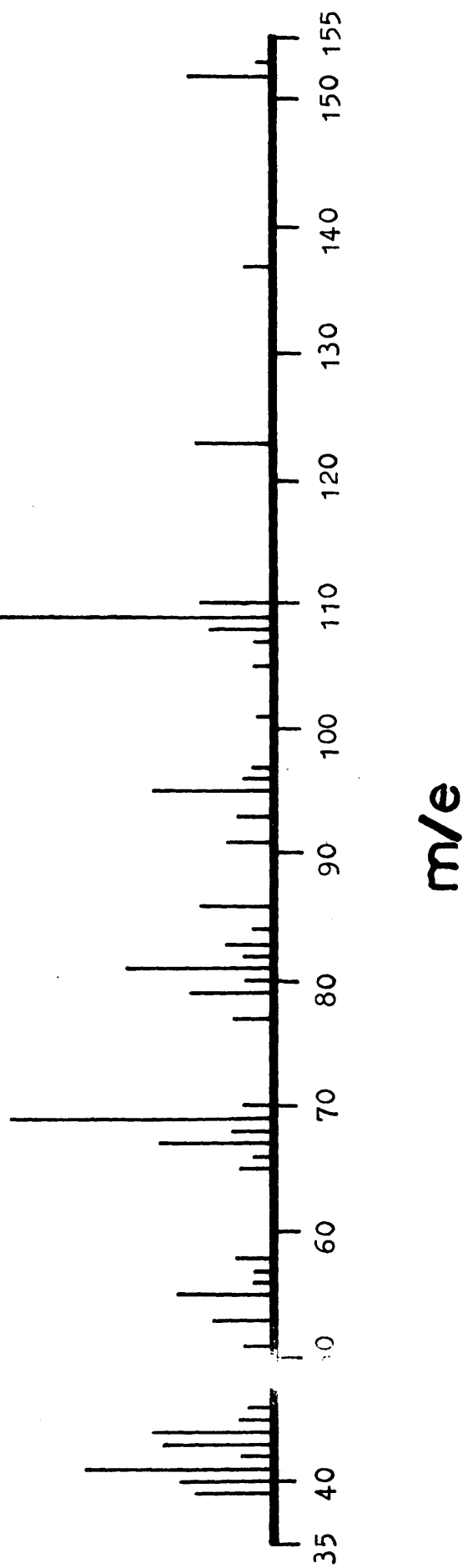
Todos los espectros, incluidos estos últimos que han sido realizados en combinación con un cromatógrafo de gases, se han registrado en un espectrómetro Varian MAT 711, a 100 e.V. (0,8 mA).

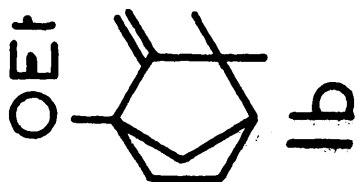




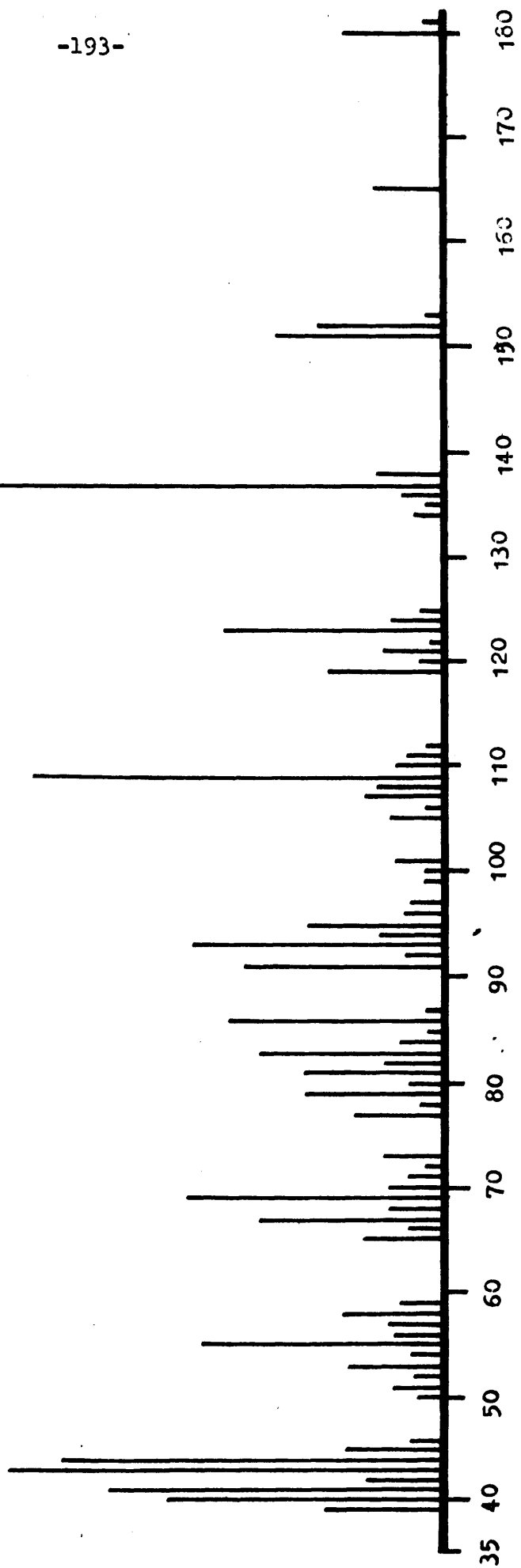


1a

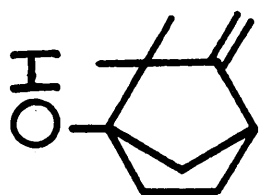




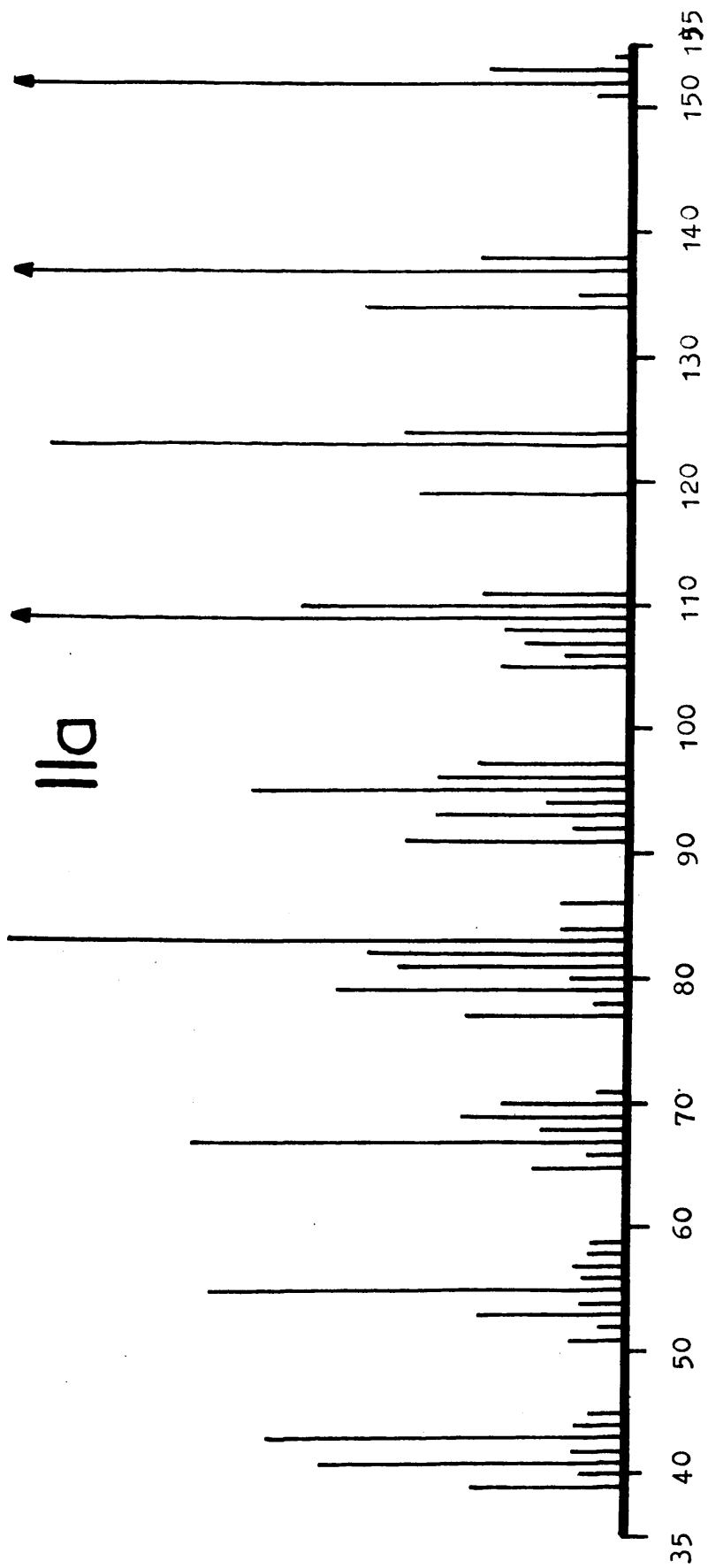
-193-



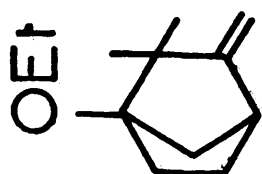
m/e



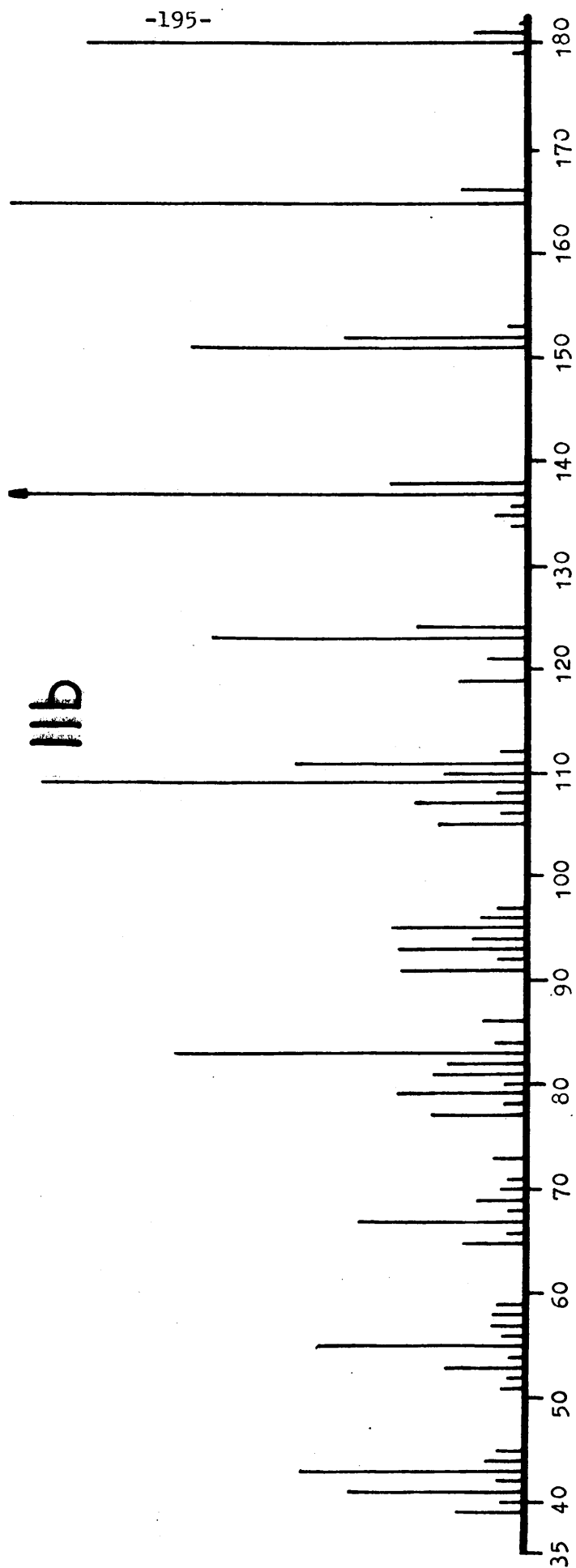
IIa

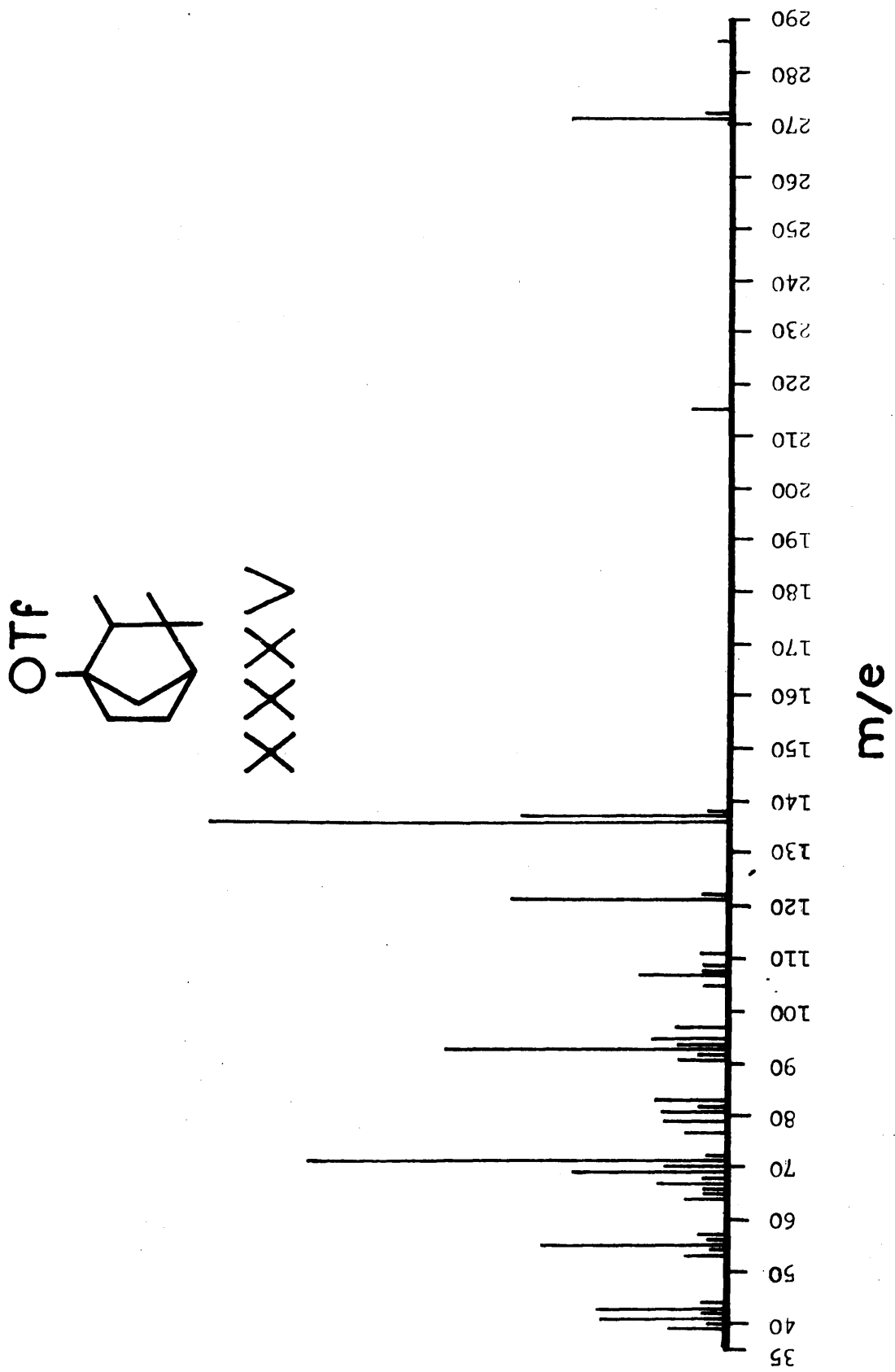


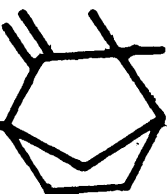
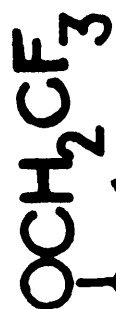
m/e



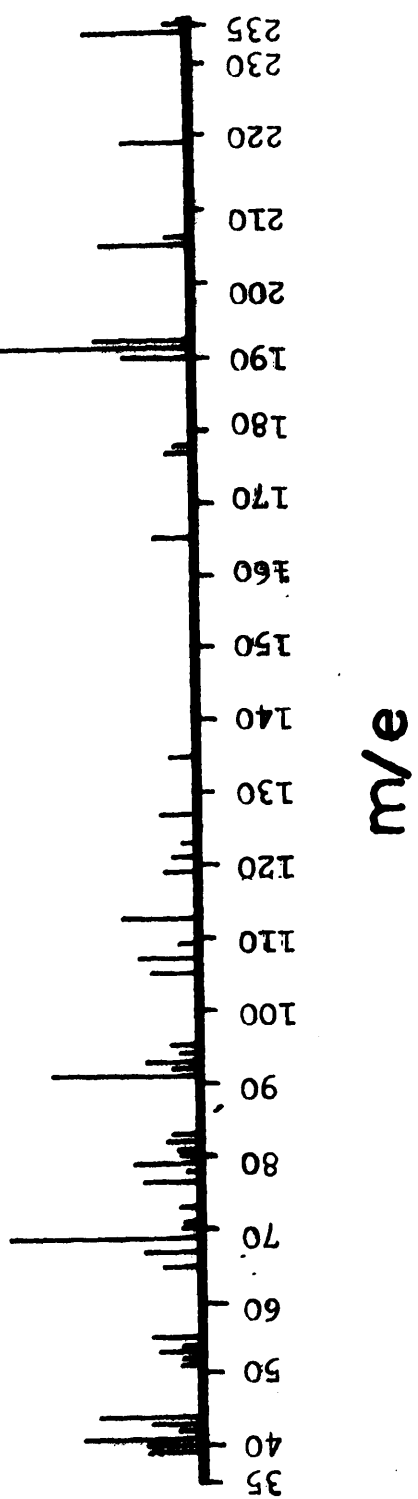
IIIb







1c



Determinación de los potenciales de aparición de los iones correspondientes a los triflatos I y II.-

Se han determinado según la técnica de Lossing y col. (25). Este método consiste en medir la intensidad del pico del ion a 50 e.V. y, a continuación, buscar el potencial (expresado en nuestro caso en partes de escala) al que se alcanza una intensidad igual al 10 % de aquélla. Paralelamente se realiza esta misma operación con compuestos patrones, cuyos potenciales de ionización medidos por espectrometría de masas son conocidos, estableciendo una relación lineal entre el potencial (partes de escala) medido en el espectrómetro y los potenciales de ionización o aparición.

Los patrones se han elegido de forma que el potencial de aparición buscado estuviese comprendido entre sus potenciales de ionización, es decir, que nuestros resultados se obtuviesen por interpolación y no por extrapolación. Los compuestos que nos han servido como patrones han sido:

Para el triflato I.-

n-Heptano, potencial de ionización 9,90 e.V. (26)

Ciclopentanona " " 9,26 e.V. "

Para el triflato II.-

Ciclopentano, p. de ionización 10,53 e.V. "

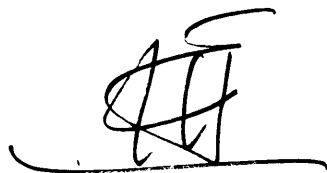
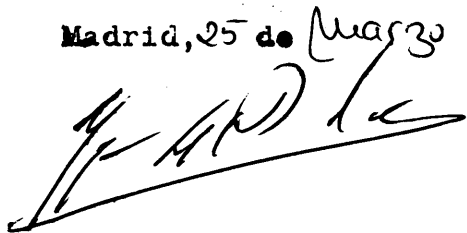
n-Heptano.

Se han realizado cuatro medidas para el triflato I y cinco para el II, tomándose la media aritmética, en cada caso, como potencial de aparición. A partir de estas medidas (que a continuación se exponen) se han determinado los errores estándar para cada caso.

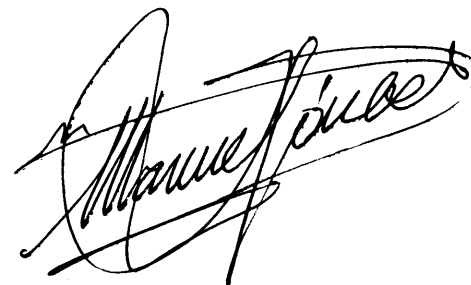
Reunido el Tribunal que suscribe en el día de la fecha acordó calificar la presente Tesis Doctoral con la censura de -

Sobresaliente "Cum Laude"

Madrid, 25 de Marzo 1977



Javier Mentiá



Triflato I

Primera medida:

n-Heptano	223	partes de escala	
Ciclopentanona	194	"	"
Triflato I	213	"	"

Relacionando linealmente partes de escala y potenciales, corresponde en esta medida un potencial de aparición del ion correspondiente al triflato I de:

9,68 e.V.

Segunda medida:

n-Heptano	216	partes de escala	
Ciclopentanona	186	"	"
Triflato I	204	"	"

Corresponde un potencial de aparición en esta medida para el triflato I de:

9,64 e.V.

Tercera medida:

n-Heptano	220	partes de escala	
Ciclopentanona	188	"	"
Triflato I	206	"	"

Corresponde un potencial de aparición en esta medida para el triflato I de:

9,62 e.V.

Cuarta medida:

n-Heptano	209	partes de escala	
Ciclopentanona	175	"	"
Triflato I	197	"	"

Corresponde un potencial de aparición en esta medida para el triflato I de:

9,71 e.V.

El potencial de aparición medio será:

$$\overline{\text{A.P.}} = \frac{9,68 + 9,64 + 9,62 + 9,71}{4} = \underline{9,66 \text{ e.V.}}$$

El error estándar:

$$\overline{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n(n-1)}} = 0,02 \text{ e.V.}$$

Luego, el potencial de aparición para el triflato I será:

$$\underline{\text{A.P.}_I = 9,66 \pm 0,02 \text{ e.V.}}$$

Triflato II

Primera medida:

Ciclopentano	210 partes de escala		
n-Heptano	208,5	"	"
Triflato II	209	"	"

Corresponde un potencial de aparición en esta medida para el triflato II de:

10,11 e.V.

Segunda medida:

Ciclopentano	211,5 partes de escala		
n-Heptano	206	"	"
Triflato II	210	"	"

Corresponde un potencial de aparición en esta medida para el triflato II de:

10,36 e.V.

Tercera medida:

Ciclopentano	224 partes de escala		
n-Heptano	219	"	"
Triflato II	223	"	"

Corresponde un potencial de aparición en esta medida para el triflato II de:

10,40 e.V.

Cuarta medida:

Ciclopentano	226 partes de escala		
n-Heptano	218	"	"
Triflato II	217	"	"

Corresponde un potencial de aparición en esta medida para el triflato II de:

9,82 e.V.

Quinta medida:

Ciclopentano	215 partes de escala		
n-Heptano	210	"	"
Triflato II	216	"	"

Corresponde un potencial de aparición en esta medida para el triflato II de:

10,66 e.V.

El potencial de aparición medio será:

$$\overline{A.P.} = \frac{10,11 + 10,36 + 10,40 + 9,82 + 10,66}{5} =$$

10,27 e.V.

El error estándar:

$$\overline{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n(n-1)}} = 0,14 \text{ e.V.}$$

Luego, el potencial de aparición del triflato II será:

$$\underline{A.P._{II} = 10,3 \pm 0,2 \text{ e.V.}}$$

B i b l i o g r a f í a

- (1A).- Espectros de Ia:
Libman, J.; Sprecher, M.; Mazur, Y. .- Tetrahedron: 25, 1679, (1969).
- (1B).- Espectros IR y ^1H -RMN de las 2,2- y 3,3-dimetilciclobutanonas:
Conia, J. M.; Salaum, J. .- Bull.Soc.Chim.Fr.: 1961, (1964).
- (1C).- Espectros del óxido de mesitilo:
Koji Nakanishi .- "Infrared Absorption Spectroscopy, Tokyo, 1967.
- (2).- Olah, G. A. .- Angew.Chem.: 183, (1973).
- (3).- Slotter .- " ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Wiley and Son.
- (4).- Friedman, L.; Walf, A. P. .- J.Amer.Chem.Soc.: 80, 2424, (1958).
- (5).- Ryhage, R.; Sydow, E. v. .- Acta Chem.Scand.: 17, 2025, (1963).
- (6).- Thomas, A. F.; Wilhalm, B. .- Helv.Chim.Acta: 47, 475, (1964).
- (7).- Truce, W. E.; Christensen, L. W. .- J.Org.Chem.: 33, 2261, (1968).
- (8).- Field, F. H.; Franklin, J. L. .- J.Chem.Phys.: 21, 550, (1953).
- (9).- Cooks, R. G.; Bergman, J. H.; Caprioli, R. M.; - Lester, G. R.: "Metastable Ions", Elsevier, Amsterdam, 1973.
- (10).- Chiu, M. S.; Harrison, A. G. .- Org.Mass Spectrom.: 2, 1673, (1969).
- (11).- Aizawa, K.; Yoshida, S.; Takahashi, N. .- Org.Mass Spectrom.: 470, (1974).
- (12).- McLafferty, F. W.; Fairweather, A. B. .- J.Amer.Chem. Soc.: 90, 5915, (1968).

- (13).- Beynon, J. H.; Fontaine, A. E.; Lester, G. R. .- Inter.J.Mass Spectrom.Ions Phys.: 8, 341, (1972).
- (14).- Klotz, C.E.: J.Chem.Phys.: 41, 117, 41964).
- (15).- Yeo, A. N. H.; Williams, D. H. .- J.Amer.Chem.Soc.: 93, 395, (1971).
- (16).- Cooks, R. G. et al. .- Mass Spectrometry. The Chemical Society: 1, 40, (1968-71).
- (17).- Seibl, J.; Gäumann, T. .- Helv.Chim.Acta: 46, 2857, (1963).
- (18).- Byring et al. .- Proc.Nat.Acad.Sci.USA: 38, 667, (1952).
- (19).- Bursey, M. M.; McLafferty, F. W. .- "Carbonium Ions", Vol.I (Edit.: Olah, G.A.; Schleyer, P.v.R.) Wiley-Interscience, New York, 1968.
- (20).- Rylander, P. N.; Meyersen, S. .- J.Amer.Chem.Soc.: 78, 5799, (1956).
- (21).- Hamming, M. C.; Foster, N. G. .- "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Academic - Press, New York, 1972.
- (22).- Rylander, P. N.; Meyersen, S.; Grubb, H. M. .- J. Amer.Chem.Soc.: 79, 842, (1957).
- (23).- Winters, R. E.; Collins, J. H. .- Org.Mass Spectrom.: 2, 299, (1967).
- (24).- Stevenson, P. P. .- J.Amer.Chem.Soc.: 80, 1571, (1958).
- (25).- Lossing, F. P.; Tickner, A. W.; Bryce, W. A. .- J. Chem.Phys.: 19, 1254, (1951).